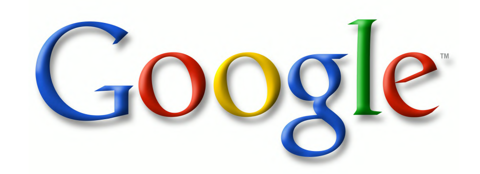


Diacon. Décomposition de la Lumière. 1867



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CONCOURS D'AGRÉGATION

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie.)

DÉCOMPOSITION

DE

LA LUMIÈRE

PROVENANT DE DIVERSES SOURCES

APPLICATION A L'ANALYSE SPECTRALE

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement, le 24 Décembre 1867

PAR É. DIACON

Pharmacien de 1re Classe,

Docteur ès-Sciences physiques, Licencié ès-Sciences mathématiques, Membre de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier, etc.

MONTPELLIER

BOEHM & FILS, IMPRIMEURS, PLACE DE L'OBSERVATOIRE

Éditeurs du MONTPELLIER MÉDICAL

1867

JUGES DU CONCOURS

MM. DONNÉ, O ✵, Recteur de l'Académie, PRÉSIDENT.

BÉRARD, C ✵, Doyen de la Faculté de médecine, et Professeur de Chimie générale à l'École Supérieure de pharmacie.

PLANCHON, ✵, Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie, et Professeur de Botanique et d'Histoire naturelle des médicaments.

CAUVY, Professeur de Physique à l'École Supérieure de pharmacie.

MARTINS, ✵ ✠ ✠, Professeur de Botanique et d'Histoire naturelle médicale à la Faculté de médecine.

JEANJEAN, Professeur-adjoint de Chimie organique et de Toxicologie à l'École Supérieure de Pharmacie.

GAY, Agrégé, chargé du cours de Pharmacie à la même École.

JUGES SUPPLÉMENTAIRES

RENÉ, ✵ C ✠, Professeur de Médecine légale à la Faculté de médecine.

BÉCHAMP, Professeur de Chimie médicale et de Pharmacie à la même Faculté.

FONSSAGRIVES, O ✵, Professeur d'Hygiène à la même Faculté.

LALLEMAND, ✵, Professeur de Physique à la Faculté des Sciences.

DÉCOMPOSITION

DE LA LUMIÈRE

PROVENANT DE DIVERSES SOURCES

APPLICATION A L'ANALYSE SPECTRALE.

Nous devons à Newton les premières notions certaines que nous possédions aujourd'hui sur la constitution de la lumière. Par ses belles expériences, il a démontré qu'un rayon lumineux, qu'il émanât du soleil ou d'une lumière artificielle, pouvait être toujours décomposé en rayons plus simples, qui affectent notre œil chacun d'une manière différente. L'action exercée par eux sur cet organe produit, en effet, suivant la nature du rayon, les impressions que nous distinguons par les mots de couleur verte, rouge, bleue, etc.; et, circonstance importante, la couleur perçue est toujours en rapport avec les propriétés physiques que nos instruments nous permettent de constater sur la lumière qui la produit.

Si aux faits précédents nous ajoutons la remarque

1

faite par Fraünhofer, que la lumière provenant de différentes sources ne présente pas un éclat identique dans ses diverses parties, il est facile de comprendre l'intérêt qui, surtout depuis des découvertes récentes, s'attache à l'étude optique des corps lumineux ; l'analyse des rayons qu'ils émettent peut fournir des données importantes sur l'état, la constitution de ces corps eux-mêmes, si nous admettons, ce qui paraît évident, que la composition de la lumière dépend de la manière dont elle se produit et de la nature du corps lumineux.

De prime abord on peut distinguer les sources lumineuses en météoriques, en artificielles et en physiologiques.

Dans les premières, on comprend ordinairement le soleil, les étoiles, les nébuleuses, les comètes, la lumière zodiacale, et même certains phénomènes qui se produisent dans notre atmosphère, tels que les bolides, les aurores polaires et les effets lumineux qui accompagnent les orages.

Les secondes reconnaissent pour cause des actions mécaniques, physiques ou chimiques. Le frottement, la chaleur, la lumière, l'électricité, les combinaisons chimiques, peuvent, en effet, déterminer l'apparition de phénomènes lumineux plus ou moins intenses.

L'émission de la lumière est ordinairement accompagnée de radiations calorifiques, mais celles-ci peuvent manquer, ou du moins être insensibles dans certains cas : c'est ce qui a lieu dans ces phénomènes

que l'on désigne sous le nom de fluorescence et de phosphorescence, dont on rapproche ordinairement, à cause de l'analogie de la lumière émise, les lueurs plus ou moins vives présentées, sous l'influence de la vie, par quelques animaux inférieurs.

Indiquer les divers résultats que nous a donnés l'analyse des radiations émises par ces différentes sources de lumière, et montrer, par l'importance de ces résultats, de quelle utilité peuvent être les recherches spectrométriques, tel est le sujet que je me propose de traiter dans ce travail.

Pour faciliter l'exposition des nombreux phénomènes que j'avais à étudier, je l'ai divisée en trois parties. Dans la première, après quelques généralités sur les mouvements vibratoires lumineux, j'examine les diverses circonstances dans lesquelles il y a décomposition de la lumière et quelles sont les dispositions les plus convenables pour séparer les radiations composantes ; une étude générale du spectre termine cette première partie. Dans la seconde, j'étudie les différentes sources de lumière, en donnant pour chacune d'elles ce que l'expérience nous a appris sur la nature des rayons qu'elles émettent, ainsi que les données scientifiques fournies par l'examen comparatif des spectres. La dernière partie enfin contient l'examen, au point de vue pratique, des différentes méthodes d'investigation que l'on peut réunir sous le nom d'analyse spectrale.

I

Décomposition de la lumière blanche.

La lumière qui nous parvient des étoiles a traversé les espaces planétaires, et le vide le plus parfait que nous puissions produire ne l'empêche pas de se propager jusqu'à notre œil. Aussi, dans la théorie des ondnlations, la seule acceptée aujourd'hui, a-t-on dû admettre, pour expliquer cette transmissibilité, l'existence dans tout l'espace et même entre les molécules des corps, d'un fluide impondérable, mais éminemment élastique, auquel on donne le nom d'éther; ses vibrations, en se propageant jusqu'à la rétine, produisent les phénomènes lumineux, comme les vibrations de l'air, en se propageant jusqu'à l'oreille, produisent les sons.

Les vibrations de l'éther se propagent dans toutes les directions par ondes successives, comme les ondes sonores, mais avec une vitesse infiniment plus grande.

En appelant longueur d'onde l'espace parcouru pendant le temps nécessaire pour qu'un élément de l'éther exécute une vibration entière, on a entre la durée t de la période, la longueur d'onde λ et la vitesse de propagation v, la relation simple $\lambda = vt$. Quels que soient les changements éprouvés par la vitesse de propagation depuis le centre d'ébranlement jusqu'à un obstacle situé à distance, il est évident que celui-ci recevra le même nombre d'ébranlements par seconde, tant que la période du mouvement vibratoire ne changera pas. Ce qui caractérise une vibration est donc la durée de la période, et la rétine devra être influencée d'une manière particulière pour chacune d'elles. Par suite, si deux vibrations de période différente arrivent jusqu'à cette membrane, elles l'affecteront d'une manière différente, et l'œil pourra les distinguer l'une de l'autre, de même que l'oreille apprécie la hauteur de deux sons différents; la différence d'action se traduira seulement ici par une différence de couleur. Nous savons que, pour l'oreille, il y a des vibrations qui ne produisent plus d'impression appréciable, parce qu'elles sont ou trop rapides ou trop lentes. La gamme des couleurs pourra donc avoir aussi une limite inférieure et une limite supérieure. Parmi les vibrations de l'éther, et nous devons admettre qu'il peut en exister de toute période, il y en a, en effet, qui n'ont aucune action sur l'organe de la vue, et qui par conséquent ne sont pas lumineuses.

Les vibrations de l'éther doivent pouvoir être transmises aux atomes des corps pondérables, comme celles de l'air aux autres corps ; car on ne saurait comprendre comment les forces qui produisent ces vibrations, étant assez intenses pour déterminer la séparation ou la combinaison des atomes, seraient insuffisantes pour les faire vibrer. En admettant[1] cette transmission directe des vibrations de l'éther aux atomes et des mouvements des atomes à l'éther, on conçoit plus facilement que toutes les vibrations ne produisent pas les mêmes effets physiques ou chimiques sur des corps pondérables différents, l'arrangement moléculaire devant nécessairement influer sur la nature, le mode des mouvements vibratoires dont sont susceptibles d'être animés les atomes constituants ; pourquoi enfin certains rayons n'ont aucune action sur un corps,

[1] M. Briot admet, comme Cauchy, que les vibrations de l'éther dans les corps pondérables sont la cause exclusive de la lumière. Dans sa théorie de la dispersion, les molécules restent à peu près immobiles pendant que l'éther vibre. Mais on doit à M. Colnet-d'Huart un essai de théorie mathématique de la chaleur et de la lumière, dans laquelle les vibrations des atomes pondérables sont au contraire les véritables sources de lumière et de chaleur. En partant de cette hypothèse que les atomes ont une dimension réelle et peuvent être dès-lors animés de mouvements de rotation aussi bien que de translation, et que leurs vibrations se transmettent à l'éther qui les entoure, il parvient à rendre compte des principaux phénomènes lumineux et calorifiques. (Société des Sciences naturelles du grand-duché de Luxembourg, VI, VII, VIII, IX.)

tandis qu'ils agissent avec une grande énergie sur un autre.

La vitesse de propagation d'une vibration de période donnée n'est pas la même dans le vide et dans un milieu pondérable; elle diminue en général avec la densité de ce milieu. Le changement de vitesse qui se produit au moment où une onde passe d'un milieu dans un autre, aura pour conséquence un changement dans sa direction, une déviation du rayon lumineux. On démontre facilement, dans le cas d'une onde plane, que le rapport des sinus d'incidence et de réfraction est égal au rapport des vitesses dans les deux milieux; l'indice n qui sert à calculer cette déviation dans les milieux isotropes, est donc aussi égal à ce rapport, ou, ce qui revient au même, au rapport des longueurs d'onde dans les deux milieux.

Les observations d'Arago sur les étoiles changeantes, et particulièrement sur *Algol* de Persée, n'ayant donné lieu à la découverte d'aucun retard dans la propagation des divers rayons lumineux, malgré l'énorme distance qui nous sépare de ces étoiles, on peut admettre que la vitesse de propagation est la même dans l'éther pour toutes les vibrations, quelle que soit leur période. Mais il n'en est plus de même quand la lumière se propage dans un milieu pondérable; le retard éprouvé est alors d'autant plus grand que les ondes sont plus courtes. Pour les gaz, et en particulier pour l'air, dont l'indice de réfraction est très-voisin de l'unité, ce retard

est trop faible pour produire un effet appréciable; aussi la longueur d'onde dans l'air peut-elle être encore considérée comme proportionnelle à la durée de la période correspondante[1]. Mais dans les autres corps la vitesse de propagation varie d'un rayon à l'autre d'une manière sensible, et d'autant plus que la période de vibration est plus courte. Il en résulte que lorsqu'une onde lumineuse tend à passer de l'air dans un pareil milieu, le rapport $\frac{u}{v}$, ou l'indice de réfraction, varie d'une vibration à l'autre; chaque rayon sera donc dévié d'une manière différente, et sa réfrangibilité pourra servir à le caractériser tout aussi bien que sa longueur d'onde ou sa vitesse dans l'air.

Quant au mode de vibration de l'éther, l'expérience a démontré que les seules vibrations normales à la direction de propagation agissaient sur notre œil; on n'a donc à considérer en optique que les vibrations perpendiculaires au rayon. Quel que soit l'ébranlement initial, il n'y a par suite d'actif, dans une direction déterminée, que la composante du mouvement, située dans le plan tangent à l'onde de propagation. Mais cette vibration peut avoir lieu suivant toutes les lignes com-

[1] D'après les expériences d'Arago et de Biot, ainsi que de Dulong, la vitesse dans les gaz est sensiblement la même pour toutes les couleurs. Certaines vapeurs, celles du soufre par exemple, ont toutefois un pouvoir dispersif bien évident. (M. Leroux; Ann. de chimie et de physique, 3e série, 61.)

prises dans ce plan; pour la bien définir, il suffit de déterminer la position, facile à trouver expérimentalement, du plan de polarisation, qui est à la fois normal à la surface de l'onde et à la ligne suivant laquelle oscille l'élément éthéré. Quant à l'intensité de l'impression lumineuse, pour une vibration de période donnée elle dépend évidemment de l'écart éprouvé par cet élément dans ses oscillations autour de sa position d'équilibre. On conçoit que si deux vibrations de même période se propagent suivant une même ligne, les éléments de l'éther qui se trouveront sur son passage, devront obéir à la fois au mouvement que chacune tend à lui imprimer: si l'une est en retard sur l'autre, suivant que le plan de polarisation est ou n'est pas le même pour les deux, il devra en résulter, soit une diminution ou une augmentation d'intensité, soit un changement continu dans la direction que tend à prendre à chaque instant l'élément éthéré. Dans le premier cas il y a interférence, dans le second il y a polarisation elliptique. Mais une chose à remarquer, c'est que le temps de la période n'est pas altéré par ces compositions de mouvement, et que par conséquent l'impression produite sur notre œil ne sera pas modifiée : deux rayons jaunes seront encore jaunes après avoir interféré entre eux.

Quand deux ou plusieurs vibrations de période différente viennent, en se propageant, ébranler en même temps un même point de la rétine, nous ne percevons pas les couleurs correspondant à chacune de ces

périodes, mais bien une sorte d'impression résultante qui dépend à la fois de l'intensité et de la longueur d'onde des deux rayons. Parmi les impressions dues à l'action simultanée de plusieurs lumières simples, il en est une qui est remarquable en ce qu'elle est produite quand notre œil reçoit à la fois un faisceau composé de rayons de toute sorte de périodes. On la désigne sous le nom de lumière blanche : c'est l'impression que produisent sur nous les rayons émanés du soleil ou d'un corps fortement incandescent, et elle ne se présente avec aucune lumière simple isolée. La lumière blanche est donc toujours due à la superposition d'au moins deux rayons de période différente.

Il est beaucoup de phénomènes qui nous permettent de déterminer si l'impression perçue par notre œil est due à une lumière simple ou à l'action simultanée de plusieurs. Toute cause qui tend à retarder la marche des rayons ou à les dévier de leur direction, peut en effet, si elle agit d'une manière différente sur chaque lumière simple, être utilisée pour isoler leur action, c'est-à-dire pour décomposer la lumière. Nous allons étudier rapidement les principaux moyens que nous fournissent les sciences physiques pour arriver à ce résultat.

Nous avons vu que lorsque plusieurs rayons de période différente pénètrent dans un milieu pondérable,

la vitesse commune de propagation change, et que, dans le cas où ce milieu n'est pas gazeux, le changement de vitesse est différent pour chacun d'eux. Il résulte de là que si un faisceau de lumière blanche tombe obliquement sur la surface plane d'un corps transparent, tel que le verre, non-seulement chaque rayon simple sera infléchi en pénétrant dans ce milieu, mais encore il le sera d'un angle d'autant plus grand que la période de vibration à laquelle il correspond sera plus courte [1]. Les rayons simples dont se compose la lumière blanche tendront donc à se séparer de plus en plus à mesure qu'ils s'éloignent de la surface. Si la seconde surface du milieu était parallèle à la première, un effet inverse serait produit sur chacun des rayons, qui se trouveraient tous ramenés au parallélisme, et de la lumière blanche serait recomposée en chaque point d'émergence. Mais, sauf ce cas, la direction dans laquelle chaque rayon sortira du verre sera différente, et l'on conçoit même que l'angle formé par la seconde surface avec la première peut être tel que la déviation des rayons émergents soit encore plus grande que dans le verre lui-même. Quand on recevra, sous une incidence convenable, de la lumière blanche sur un prisme de verre, les rayons émergents devront donc se *disperser*, en s'écartant d'autant plus de la direction primitive

[1] M. Leroux a signalé une exception à cette loi : la vapeur d'iode réfracte plus fortement le rouge que le violet. (Comptes-rendus de l'Académie, 1862.)

du faisceau que le changement de vitesse qu'ils ont éprouvé dans le verre était plus considérable, ou, ce qui revient au même, que leur longueur d'onde était plus courte. Si l'on intercepte le faisceau émergent par un écran, on obtiendra une image lumineuse dont les diverses parties, étant formées par des rayons qui impressionnent différemment notre œil, paraîtront différemment colorées. Cette image, que l'on désigne par le nom de spectre, a été étudiée avec soin par Newton, qui y distingua sept couleurs principales, qui sont, d'après l'ordre croissant de déviation, le rouge, l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo et le violet.

L'influence de la nature des corps sur les phénomènes lumineux dus à la réfraction est bien marquée. En effet, non-seulement pour un même rayon le changement de vitesse varie avec le corps, mais encore la loi suivant laquelle ce changement a lieu, lorsqu'on passe d'un rayon simple à un autre, n'est pas la même pour toutes les substances transparentes ; deux prismes faits avec des substances différentes, mais construits et placés dans des conditions identiques, pourraient donc réfracter de la même manière un rayon de lumière simple, les rayons jaunes, par exemple, et donner pourtant avec la lumière blanche des spectres différemment étalés. C'est à ce défaut de proportionnalité entre la réfraction et la dispersion, échappé à Newton, et constaté depuis par Dollond, que nous devons de pouvoir construire des lentilles achromatiques.

Dans les phénomènes d'interférence (miroirs de Fresnel, anneaux de Newton, etc.), il y a production de lignes ou franges alternativement brillantes et obscures ; les chemins que doivent parcourir deux rayons concordants émanés de deux points très-voisins, pour qu'en arrivant sur le même élément d'éther ils soient en retard, l'un par rapport à l'autre, d'une demi-ondulation et tendent par conséquent à l'animer de mouvements contraires qui se détruisent, dépendent évidemment de la longueur d'onde de la lumière employée. Le lieu des franges lumineuses ne sera donc pas le même pour chaque couleur; on aura par conséquent, lorsqu'on opérera avec la lumière blanche, des franges irisées, causées par la superposition partielle des franges dues à chacun des rayons simples dont elle se compose. La lumière blanche éprouve donc une décomposition analogue à la décomposition prismatique, l'ordre des couleurs est seulement inverse.

Quand on intercepte par un écran une partie d'une onde lumineuse provenant d'une source linéaire, on obtient dans l'ombre géométrique des bandes alternativement obscures et brillantes; le point où elles se produisent dépend encore de la longueur d'onde de la lumière employée, et changent avec elles. Si l'on opère avec de la lumière blanche, les bandes appartenant à chaque rayon simple ne pourront donc se superposer complètement et présenteront, par consé-

quent, les diverses couleurs du spectre. En remplaçant l'écran par une fente étroite, on obtient des résultats semblables. Les phénomènes de diffraction sont donc aussi accompagnés de décomposition de la lumière blanche.

Toutefois, dans les phénomènes précédents, les images colorées sont peu étalées et sont loin d'avoir l'éclat et la netteté que présente l'image prismatique. On peut cependant en approcher beaucoup, au moins comme netteté, en employant une disposition spéciale. Il suffit, en effet, de remplacer la fente étroite par une série de fentes extrêmement fines et très-rapprochées, c'est-à-dire par un réseau à mailles parallèles obtenu, par exemple, en traçant sur une lame de verre noircie un grand nombre de traits parallèles (50 au moins par millimètre) et équidistants. La lumière, provenant d'une source lumineuse linéaire, traverse les intervalles transparents et donne, par suite des interférences éprouvées, des images brillantes distribuées symétriquement de chaque côté d'une image centrale située sur le prolongement du faisceau. En substituant, ainsi que le permet le principe de Huyghens, à l'action du faisceau celle du réseau considéré comme source lumineuse, il est facile de se rendre compte de cette disposition.

Dans toute direction oblique au réseau, qui sera telle que les chemins parcourus jusqu'à l'écran par

les rayons émanés d'une maille du réseau diffèrent de ceux qui proviennent de la suivante d'une, deux, trois, ou d'un nombre entier de longueurs d'onde, il y aura concordance, et par suite lumière; dans toute direction, au contraire, où cette différence sera d'un nombre impair de demi-ondulations, il y aura discordance et par suite obscurité. Les images brillantes devront donc être symétriquement distribuées de part et d'autre d'une bande centrale, et en seront d'autant plus distantes que le réseau contiendra plus d'espaces transparents par millimètre. Pour un même réseau, il est évident que les directions pour lesquelles il y a concordance entre les rayons, changeront avec la longueur d'onde de la lumière employée ; les bandes brillantes données par les diverses lumières simples ne coïncideront donc pas entre elles, et seront d'autant plus rapprochées de la bande centrale que la longueur d'onde sera plus courte. En opérant avec la lumière blanche, on obtiendra donc des images colorées analogues à l'image prismatique, mais dans lesquelles le violet sera le moins dévié ; si l'on remarque qu'en augmentant le nombre de mailles du réseau par millimètre, on augmente la déviation des images latérales, et cela d'autant plus que la longueur d'onde est plus grande, on voit que les réseaux permettent d'obtenir un spectre de plus en plus étalé. Avec des réseaux présentant un nombre suffisant de lignes par millimètre, on peut obtenir un spectre aussi étalé et aussi pur qu'avec un bon prisme de flint.

Les réseaux donnent par réflexion des phénomènes en tout semblables à ceux qui sont dus à la lumière transmise.

Quand un faisceau polarisé traverse une lame mince cristallisée, telle qu'une lame de mica, de sulfate de chaux, etc., il se partage en deux autres qui s'y propagent avec des vitesses différentes, mais sans se séparer sensiblement, à cause de la faible épaisseur de la lame; ces deux faisceaux, étant polarisés dans des plans rectangulaires, ne peuvent de plus, bien qu'ils ne soient pas d'accord, interférer entre eux; aussi ne se produit-il aucun phénomène sensible. Mais si on les ramène dans un même plan de polarisation au moyen d'un prisme biréfringent, par exemple, les deux faisceaux qui en émergeront présenteront, l'un une diminution, l'autre une augmentation d'intensité, par suite des interférences dues au retard éprouvé dans la lame par une partie des rayons. Cette diminution variera nécessairement avec l'épaisseur de la lame, la différence de marche augmentant avec elle, et aussi avec la vitesse de propagation de la lumière employée. Si l'on opère avec de la lumière blanche, les intensités des rayons simples étant modifiées dans des proportions différentes, la couleur de ceux qui sont le moins affaiblis dominera : les deux faisceaux émergents seront donc colorés, et leurs couleurs complémentaires.

Si l'on remarque que les pertes éprouvées par interfé-

rence dans les deux faisceaux ne dépendent, pour chaque rayon simple, que du retard subi dans la lame, c'est-à-dire de l'épaisseur de celle-ci, on peut en induire que dans les diverses positions de la lame et de l'analyseur, ces pertes varieront dans un même rapport pour chaque couleur simple. Pour une lame d'épaisseur donnée, la coloration des deux images est donc constante, et la seule variation qu'elle puisse éprouver par la rotation de l'analyseur, c'est d'être plus ou moins lavée de blanc ; la coloration ne pourra varier qu'avec l'épaisseur de la lame. La polarisation elliptique peut donc nous permettre d'obtenir des faisceaux colorés au moyen de la lumière blanche. Mais ici il n'y a pas une véritable décomposition de la lumière : les images données par les lames minces cristallisées nous présentent toujours en effet une coloration mixte causée par la superposition de plusieurs couleurs simples.

Les phénomènes de coloration produite par la polarisation rotatoire sont du même ordre. Certaines substances, l'essence de térébenthine, le cristal de roche perpendiculaire à l'axe, par exemple, possèdent la curieuse propriété de changer la direction du plan de polarisation de la lumière, et cela d'un angle d'autant plus grand que l'épaisseur traversée est plus considérable; cette rotation du plan de polarisation dépend de la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans le milieu, et par suite est différente pour chaque rayon

simple. Il résulte de là que si l'on examine avec un prisme biréfringent un faisceau de lumière blanche polarisée, après son passage à travers une lame de quartz perpendiculaire, les plans de polarisation de chaque lumière simple feront des angles différents avec la section principale de l'analyseur. Si celle-ci coïncide par exemple avec le plan de polarisation de la lumière rouge, il est évident qu'elle passera tout entière dans l'image ordinaire, dans laquelle le rouge sera alors la couleur dominante, tandis que cette couleur manquera dans l'image extraordinaire. Mais il n'en sera plus ainsi pour une position voisine de l'analyseur, et les proportions dans lesquelles les diverses couleurs entreront dans la composition des deux images, seront différentes pour des positions différentes du prisme biréfringent. Les deux images seront donc colorées et complémentaires, et elles changeront de teinte quand on fera tourner l'analyseur.

La polarisation rotatoire permet donc d'obtenir de vives nuances pouvant passer par toutes les couleurs du spectre solaire, mais ce sont encore des teintes composées. On peut cependant obtenir une sorte de dispersion au moyen du quartz [1]. Si l'on fait tomber un faisceau de lumière parallèle polarisée sur un cône de verre, dont l'axe se confond avec la direction des rayons et taillé de telle sorte que l'angle des génératrices avec

[1] Stefan.; *Pogg. Ann.*, 1864.

l'axe soit égal à l'angle de polarisation, il est évident que le faisceau réfléchi donnera sur un écran un secteur circulaire où le maximum d'éclat correspondra aux rayons dont le plan de réflexion est parallèle aux plans de polarisation. En interposant une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe, la position de ce maximum ne sera plus la même pour chaque couleur, et le secteur présentera les diverses colorations du spectre solaire se succédant dans le même ordre.

Un autre moyen d'étudier la lumière nous est enfin fourni par les milieux colorés. Ceux-ci, et l'on peut dire tous les corps, ont la propriété d'absorber certaines radiations qui, si elles disparaissent comme mouvements lumineux, y déterminent des modifications physiques ou chimiques. Parmi les corps qui, sous une épaisseur sensible, ne sont pas entièrement opaques, les uns absorbent de préférence les rayons de faible réfrangibilité, les autres ceux dont la longueur d'onde est la plus courte; avec certains, ces phenomènes d'absorption peuvent être nettement limités à certaines parties du spectre. On comprend donc qu'avec une série de corps bien choisis on puisse, par simple transmission, analyser la lumière blanche, et jusqu'à un certain point en déterminer la composition.

S'il existe un grand nombre d'expériences suscep-

tibles de démontrer que la lumière blanche est décomposable en lumières colorées, il en est peu, on le voit, qui puissent donner des indications un peu précises sur la composition d'une lumière complexe. Les phénomènes donnés par les prismes ou les réseaux, et dans quelques cas par les milieux absorbants, sont les seuls qui permettent de séparer des faisceaux de lumière sensiblement homogène, et qui par conséquent puissent servir à analyser les radiations émises par une source lumineuse. Ces appareils eux-mêmes ne donnent pas toujours des résultats d'une égale netteté, et nous avons maintenant à examiner dans quelles conditions ils doivent être placés pour pouvoir être employés utilement à une pareille étude.

Quand un faisceau de lumière simple, rouge par exemple, pénètre horizontalement dans une chambre obscure à travers une ouverture linéaire, et tombe sur un prisme dont l'arête est parallèle à cette fente, il est dévié vers la base du prisme et donne sur un écran placé normalement à sa nouvelle direction, une image rouge de l'ouverture; un autre faisceau de lumière simple, de longueur d'onde peu différente, donnerait sur l'écran une image de la fente qui serait d'autant plus rapprochée de la première, et par conséquent empiéterait d'autant plus sur elle, que la différence de vitesse des deux lumières serait moindre. La partie commune diminuant avec la largeur de l'image, le mé-

lange des couleurs sera évidemment atténué, mais aux dépens de l'intensité, par l'emploi d'une fente moins large ; et pour obtenir le même résultat, celle-ci devra être d'autant plus étroite que la lumière sera plus divergente.

Aussi cherche-t-on à se rapprocher des conditions du parallélisme, soit en plaçant le prisme, comme l'a fait Fraünhofer, à une grande distance de la fente et interposant même une deuxième fente qui arrête les rayons trop divergents, soit en recevant les rayons, avant qu'ils n'atteignent le prisme, sur une lentille placée de telle sorte que la fente soit à son foyer principal. Cette dernière disposition, recommandée par Swan dans un travail sur la double réfraction du spath d'Islande [1], a été adoptée plus tard par MM. Kirchhoff et Bunsen dans leurs recherches sur les spectres des métaux. Malgré ces précautions, il est évident que l'image sera toujours plus large que la fente et sera mal limitée sur ses bords ; mais si l'on reçoit le faisceau qui émerge du prisme sur une lentille, on obtiendra, en un point convenable avec la première des dispositions précédentes, au foyer principal avec la seconde, une image nette et étroite de la fente, présentant la couleur de la lumière simple employée. Cette image pourra être reçue sur un écran, ou mieux examinée avec une loupe, qui formera alors l'oculaire d'une lunette dont la lentille serait l'objectif.

[1] *Edinb. phil. trans.*, 1847.

Une ouverture aussi étroite que le permet l'intensité de la source lumineuse, un faisceau très-peu divergent, et enfin une lunette donnant une image nette de l'ouverture, telles sont donc les conditions les plus favorables pour que les images dues aux rayons de réfrangibilité croissante se superposent le moins possible, forment ce que l'on appelle un *spectre pur*. Chaque lumière simple donnant une image nette et très-fine de la fente, le manque de rayons d'une certaine réfrangibilité se traduira alors, en effet, par une absence de lumière dans les points où ces différents rayons eussent dû former leur image, et la simple inspection du spectre permettra de reconnaître, par la position des intervalles obscurs ou brillants qu'il présente, la nature des radiations émises par une source donnée.

La position du prisme n'est, du reste, pas indifférente. Dans ceux qui sont le plus ordinairement employés, l'angle formé par la face d'entrée et la face d'émergence des rayons est de 60°. Pour les prismes en flint-glass, que l'on choisit de préférence à cause de leur plus grand pouvoir dispersif, le minimum de déviation pour les rayons moyens a lieu quand le faisceau lumineux, arrivant du côté de la base, fait avec la normale un angle d'environ 53°. C'est dans la position où il donne le minimum de déviation que doit être placé le prisme, quand on veut mesurer un indice de réfraction; c'est aussi cette position qu'on lui donne dans

les appareils spectroscopiques. Toutefois, d'après M. Mousson [1], ce ne serait pas la position la plus favorable : ses recherches analytiques le conduisent à admettre, en effet, que le maximum d'éclat a lieu pour un angle d'incidence plus faible que l'angle correspondant à la déviation minimum, mais rapproché de celui-ci, et d'autre part que la netteté augmente à mesure que l'angle d'incidence diminue. Le prisme devrait donc être placé, d'après lui, dans une position intermédiaire entre l'incidence normale et l'incidence pour laquelle la déviation est minima.

La disposition adoptée par Fraünhofer permet évidemment d'obtenir un spectre très-pur, mais on lui préfère des appareils plus commodes, où toutes les pièces nécessaires sont réunies sur un même pied. Tels sont le spectromètre de Meyerstein [2], le goniomètre de Babinet (quand on dispose un prisme sur sa plateforme et qu'on remplace le réticule de la lunette fixe par une fente), etc., appareils qui donnent immédiatement les déviations des différents rayons lumineux ; tels sont encore les divers modèles de spectroscope proposés depuis la découverte de MM. Kirchhoff et Bunsen [3].

Le spectroscope le plus communément employé

[1] *Pogg. Ann.*, CXII ; 1861.

[2] *Pogg. Ann.*, XCVIII.

[3] Voir Précis d'analyse chimique de MM. Gerhardt et Chancel, I, Appendice, 2e édit., 1862.

aujourd'hui[1] se compose d'un collimateur fixe à fente verticale qui rend les rayons sensiblement parallèles, d'un prisme à arêtes bien verticales, dans la position du minimum de déviation et placé dans un tambour noirci, et d'une lunette mobile autour de l'axe vertical qui sert de support à tout l'appareil ; enfin, un petit tube portant un objectif au foyer duquel est un micromètre à divisions transparentes, est placé de telle sorte que lorsque ces divisions sont éclairées par une lampe, les rayons lumineux qui les traversent viennent se réfléchir sur la face d'émergence du prisme et donner au foyer de la lunette une image nette et brillante des divisions du micromètre ; celles-ci se superposent alors à l'image prismatique, et permettent de rapporter à une même échelle les spectres obtenus avec des sources de lumière différentes.

La largeur de la fente par laquelle la lumière à analyser pénètre dans l'appareil peut être augmentée ou diminuée ; un petit prisme peut de plus être placé devant la moitié de la fente, et introduire par réflexion totale la lumière émanée d'une seconde source placée latéralement. Cette disposition permet de comparer avec beaucoup d'exactitude les spectres de deux lumières différentes, les images de celles-ci venant se former l'une au-dessus de l'autre au foyer de l'objectif, et par conséquent étant vues en même temps.

[1] *Pogg. Ann.*, CIX.

La dispersion donnée par cet appareil n'est pas considérable ; aussi devient-il insuffisant pour certaines observations. Une disposition très-simple permet d'obtenir un spectre de plus en plus étalé ; il suffit en effet pour cela de recevoir la lumière qui émerge du prisme sur un autre prisme convenablement disposé, celle qui a traversé celui-ci sur un troisième, et ainsi de suite ; l'angle formé au sortir de l'un des prismes par deux rayons de réfrangibilité différente, est augmenté par leur passage dans le prisme suivant, car celui-ci dévie nécessairement davantage le rayon dont la réfrangibilité est la plus grande. Afin de pouvoir étudier les différentes parties du spectre, tous les prismes, protégés par la même enceinte noircie, doivent être reliés entre eux de manière à ce qu'on puisse les faire tourner à la fois d'un même angle ; les autres parties de l'appareil sont disposées comme dans les spectroscopes ordinaires. On a fait des spectromètres à un grand nombre de prismes ; celui dont s'est servi M. Gassiot pour étudier la raie du sodium, contenait jusqu'à onze prismes à sulfure de carbone [1].

Parmi les autres formes données aux spectromètres, je me bornerai à citer, à cause de son application aux observations astronomiques, le spectroscope à vision directe d'Amici [2]. Il se compose de trois prismes

[1] *Proceedings of the Royal Society*, 1864.

[2] Donati ; *Museo fiorentino*, I ; 1860.

accolés ; les deux extrêmes, en crown, ont leur sommet dirigés du même côté, et le troisième, en flint, disposé en sens inverse, occupe l'angle dièdre formé par les deux autres. Si l'angle au sommet du prisme en flint est de 90°, et les angles à la base des prismes en crown, qui lui sont contigus, égaux chacun à 45°, les bases des trois prismes sont parallèles, et le système présente l'aspect d'un prisme tronqué. On peut concevoir que l'inclinaison de la face libre du premier crown puisse être telle qu'un rayon de lumière simple, arrivant parallèlement à la base du prisme, soit infléchi dans le crown de manière à tomber sur le flint sous l'angle relatif de déviation minimum, et par conséquent soit réfracté dans ce prisme parallèlement à sa base ; pour qu'il émerge du système suivant sa direction primitive, il suffit alors évidemment que le dernier crown soit taillé symétriquement au premier. Quand cette condition est remplie pour les rayons moyens, on peut voir, en tenant compte de la différence qui existe entre les pouvoirs réfringents et dispersifs du flint et du crown, que les rayons de réfrangibilité différente émergeront de part et d'autre de la direction du rayon moyen, en formant avec lui un angle d'autant plus grand qu'ils ne différeront plus par leur longueur d'onde, mais toujours assez petit.

M. Janssen [1] a utilisé cette disposition dans la con-

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LV.

struction d'un spectroscope à vision directe; mais afin d'obtenir un spectre plus étalé, il a employé cinq prismes, trois en crown et deux en flint. Le système est placé dans l'axe d'une sorte de lunette qui porte à son extrémité une fente. Dans le prisme à vision directe employé par le P. Secchi, dans ses recherches sur la lumière des étoiles, la dispersion était presque le double de celle que donne un prisme de flint [1].

Les réseaux permettent d'obtenir des spectres très-purs, mais dont l'intensité est bien moindre que celle des images prismatiques. La dispersion augmentant avec le nombre de traits tracés par millimètre, et l'intensité avec la dimension du réseau, il est facile de concevoir quelles sont les conditions que celui-ci doit remplir pour donner un spectre de premier ordre suffisamment étalé et assez lumineux.

Quant au mode d'observation, je me bornerai à indiquer la disposition suivante, qui a l'avantage de se prêter à des mesures précises. Le réseau étant placé bien verticalement sur la plate-forme d'un goniomètre de Babinet, on dirige vers la lumière que l'on veut étudier la lunette fixe de cet appareil transformée en collimateur à fente; il suffit alors d'amener la lunette mobile dans une direction convenable pour observer les spectres des différents ordres, soit par réflexion, soit par

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LXIII.

réfraction. Ordinairement on place le réseau normalement au faisceau de rayons sensiblement parallèles qui émergent du collimateur; mais il est une position plus facile à retrouver, et qui par cela même doit être souvent préférée. M. Mascart[1] a en effet observé que les spectres des réseaux présentent, comme les spectres prismatiques, un minimum de déviation, et que celui-ci a lieu lorsque le plan du réseau est bissecteur de l'angle formé par le rayon incident avec le rayon diffracté.

Une autre observation intéressante de M. Mascart, c'est l'existence de spectres anormaux dans des directions très-peu différentes de celle du spectre régulier; leur présence peut avoir le grave inconvénient de rendre celui-ci impur. C'est ce qui aura lieu si les images correspondant au spectre régulier et à l'un des autres spectres, viennent se former à une distance assez peu différente de l'objectif pour qu'un léger changement dans la position de l'oculaire permit de les voir nets l'un et l'autre, s'ils étaient seuls; avec l'image nette de l'un, on percevra nécessairement alors l'image plus ou moins vague de l'autre, qui de plus lui sera imparfaitement superposée.

Il me resterait encore à parler des milieux absorbants; mais leur emploi ne nécessitant aucune disposi-

[1] Recherches sur le spectre solaire ultra-violet. (Thèse de doctorat ès-sciences. Paris, 1864.)

tion particulière, je renverrai l'étude de l'action qu'ils exercent sur la lumière, qui ne pourrait être faite ici que d'une manière fort incomplète, à la seconde partie de ce travail,

Nous pourrions aborder immédiatement l'étude des diverses sources lumineuses; mais il nous paraît préférable d'examiner d'abord, d'une manière plus approfondie que nous n'avons pu le faire jusqu'ici, les propriétés générales des rayons qui composent le spectre de la lumière blanche, que ces propriétés aient du reste été constatées avec les lumières artificielles ou la lumière solaire.

L'étude prismatique des rayons solaires conduisit Newton [1] à admettre que les colorations du spectre sont dues à l'inégale réfrangibilité de lumières simples, caractérisées chacune par une couleur différente, et dont l'ensemble compose la lumière blanche. Wollaston [2] confirma cette manière de voir en répétant ses expériences dans de meilleures conditions ; en substituant une fente étroite à l'ouverture circulaire, employée par Newton, il put en outre constater l'existence de plusieurs raies sombres dans le spectre solaire. Celles-ci furent plus tard mieux étudiées par Fraünhofer [3], qui

[1] Traité d'optique, 4e prop., 1704.
[2] *Phil. trans.*, 92; 1802.
[3] Mémoires de l'Acad. de Munich, V; 1814 et 1815.

en observa un très-grand nombre, et désigna les plus intenses par les lettres de l'alphabet; ces raies, qui sont faciles à reconnaître, servent souvent, de préférence à la couleur, à indiquer les diverses parties du spectre.

Les mêmes expériences qui avaient conduit Newton à considérer la lumière solaire comme composée de sept lumières différant par leurs propriétés, répétées avec les moyens plus précis que nous possédons aujourd'hui, nous conduisent nécessairement à étendre son hypothèse et à admettre l'existence, dans cette lumière, d'un nombre infini de rayons plus simples, caractérisés à la fois par leur réfrangibilité et leur couleur ; résultat qui d'ailleurs est d'accord avec la théorie des ondulations.

Sir David Brewster [1] a essayé toutefois d'expliquer les faits d'une manière très-différente, en reprenant une hypothèse déjà ancienne. Pour lui, la lumière blanche serait formée de trois couleurs seulement, rouge, jaune et bleu, possédant chacune toutes les réfrangibilités possibles, mais variant d'intensité dans les différentes parties du spectre; toutes les couleurs de celui-ci seraient donc composées, contiendraient de la lumière blanche, et ne devraient leur coloration qu'à l'excès d'une ou de deux des couleurs primitives. Il a essayé d'appuyer par des faits cette manière de voir, en cherchant à prouver, par l'emploi de milieux

[1] *Phil. trans.*, 1857, et Ann de ch. et de ph., 3e s., LMI.

absorbants convenablement choisis, l'existence de ces trois couleurs dans toutes les parties du spectre. Mais, outre que l'on pourrait prendre tout aussi bien trois autres teintes pour expliquer les couleurs du spectre, les expériences de plusieurs physiciens ne sont pas favorables à cette hypohèse. Ainsi M. Airy [1] a montré que quand on se met à l'abri des illusions que peuvent produire les différences d'intensité, dont M. Bernard [2] avait déjà étudié les effets singuliers, et que de plus l'on a soin de comparer à la lumière simple, avec laquelle on opère, cette même lumière après son passage à travers le milieu coloré, on ne perçoit aucun changement de teinte. M. Helmholtz, en se mettant à l'abri de la lumière diffusée par les appareils optiques, lumière qui, si elle n'est pas simple, peut faire apparaître la couleur propre du milieu et causer par suite une illusion, n'a jamais distingué non plus que la teinte de la lumière employée. Ce physicien a, de plus, montré qu'il est impossible, avec trois couleurs simples empruntées à trois spectres différents, de produire, dans quelque proportion qu'on les associe, toutes les teintes du spectre; il faut pour cela, d'après ses expériences, employer cinq couleurs au moins. On doit donc conclure de ces résultats, qu'il n'est pas plus possible de décomposer les couleurs du spectre par absorption que par réfraction, et par con-

[1] *Philos. Magazine*, 1847. — *Pogg. Ann.*, LXXI.
[2] Ann. de ch. et de ph., 3e s., 35.

séquent que chaque couleur est due à une lumière simple de longueur d'onde déterminée.

La lumière du soleil est toujours accompagnée de chaleur; quelques faits mal interprétés pourraient faire croire au premier abord que ces deux propriétés sont indépendantes l'une de l'autre : c'est ainsi, par exemple, que l'interposition d'une lame de verre sur le trajet d'un rayon solaire lui enlève, comme l'a montré Mariotte[1], une grande partie de sa chaleur, sans affaiblir sensiblement la lumière; mais une étude sérieuse des phénomènes conduit à une conclusion entièrement opposée.

Herschell[2] fut le premier à montrer que tous les rayons réfractés ne sont pas accompagnés d'une égale quantité de chaleur, et que, tandis que le maximum de lumière est dans le jaune, le maximum de chaleur devait être placé un peu en deçà du rouge extrême; M. Bérard[3] répéta ses expériences en employant des thermomètres à boule noircie très-sensibles, et montra que la chaleur, nulle à l'extrême violet, croissait lentement jusqu'au vert, augmentait très-rapidement du vert au milieu du rouge extrême, où elle était maximum, et commençait à diminuer à la limite du spectre; elle s'affaiblissait ensuite de plus en plus, tout en restant appré-

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., 36 et 37.
[2] *Phil. trans.*, 90; 1800.
[3] Mém. de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, 3.

ciable jusqu'à une distance assez grande de cette limite. M. Bérard montra en outre que la chaleur subit la double réfraction, comme la lumière, et fit la découverte importante de la polarisation de la chaleur. Andryani trouva que le maximum de chaleur était situé bien plus avant dans le spectre, vers le jaune. Seebeck[1] expliqua ces divergences, en montrant que le maximum d'action calorifique se déplace avec la nature du prisme, et Melloni[2] fit voir que cet effet est dû à l'inégale absorption éprouvée par les mêmes radiations dans les différentes substances employées à former les prismes. Ce savant[3], en substituant la pile thermo-électrique au thermomètre, et en employant une lentille et un prisme de sel gemme, substance qui, des corps connus, absorbe le moins de rayons calorifiques, démontra que le maximum d'effet est en deçà du rouge, à une distance de l'extrémité visible à peu près égale à celle qui la sépare du bleu-vert, et que le spectre formé par les rayons calorifiques invisibles s'étend à une distance au moins égale à la largeur du spectre coloré. Il faut toutefois observer que la position du maximum ainsi déterminé est celle que l'on obtient en employant comme absorbant les corps *noirs*, tels que le noir de fumée, qui sont supposés avoir la faculté d'absorber tous les rayons calorifiques inci-

[1] Mémoires de l'Acad. de Berlin, 1819.
[2] Journal *l'Institut*, tom. I.
[3] Ann. de ch. et de ph., 2e s., LV.

dents. Mais si l'on cherchait à le déterminer avec des corps tels que la céruse, dont le pouvoir absorbant varie tout autrement que celui du noir de fumée avec la nature des rayons calorifiques, le maximum de chaleur aurait une tout autre position dans le spectre.

Le peu de sensibilité des piles thermo-électriques et la limpidité imparfaite du sel gemme n'ont pas permis d'explorer le spectre calorifique avec la même précision que le spectre lumineux; toutefois MM. Fizeau et Foucault [1], en opérant avec un prisme en flint et un thermomètre très-sensible, ont pu indiquer l'existence d'une large bande, analogue aux lacunes observées dans le spectre lumineux, à une distance en deçà de A égale à celle qui sépare cette raie de D. M. E. Becquerel [2], avec un prisme de même nature et en utilisant la faculté possédée par les rayons peu réfrangibles d'éteindre la phosphorescence causée par une insolation préalable, a pu aussi constater plusieurs espaces inactifs dans la partie invisible. Enfin, M. Mathiessen et plus tard M. Brewster, en éliminant toute autre lumière, ont pu observer des raies dans la partie du spectre calorifique très-voisine du rouge extrême.

L'observation de W. Herschell sur l'existence des radiations calorifiques en deçà du spectre lumineux,

[1] Compt.-rend. de l'Acad., XXV; 1847.
[2] Compt.-rend. de l'Acad., LXIII; 1866.

attira l'attention des physiciens sur l'autre extrémité du spectre. Scheele[1] avait déjà indiqué la lumière violette comme agissant avec plus d'énergie que toute autre sur le chlorure d'argent ; Ritter[2] et Wollaston[3] montrèrent, chacun de son côté, que ce composé noircit aussi quand il est exposé au-delà du spectre visible, et prouvèrent ainsi l'existence, en-delà du violet, de radiations invisibles que l'on désigne souvent, à cause de leur action, sous le nom de *rayons chimiques*. Seebeck observa plus tard que l'extrémité rouge du spectre n'a aucune action sur un mélange de chlore et d'hydrogène, tandis que la combinaison s'effectue rapidement dans le bleu et le violet. M. Bérard[4], en comparant l'action des diverses parties du spectre sur le même mélange, montra que l'action, très-faible pour les rayons jaunes, augmente dans le bleu, devient maximum à la limite du violet, et va ensuite en diminuant dans la partie invisible. Il reconnut aussi que les rayons chimiques se réfléchissent et se polarisent comme les rayons lumineux.

En 1840, M. J. Herschel[5] observa que l'action des rayons chimiques n'est pas identique sur les diverses substances impressionnables, et fit la remarque

[1] Traité de l'air et du feu (traduct. française, 1781).
[2] Journal de phys., 57; 1803.
[3] *Phil. trans.*, 92; 1802.
[4] Mém. de la Soc. d'Arcueil, 3.
[5] *Phil. trans.*, 1840. — Bibl. univ. de Genève, 26.

intéressante que ces rayons ne sont pas complètement invisibles et apparaissent avec une teinte *gris-lavande* lorsqu'on empêche toute autre lumière de pénétrer jusqu'à l'œil. M. E. Becquerel [1], au moyen de la photographie ainsi que par l'emploi de substances phosphorescentes, démontra qu'il existe dans la refrangibilité des rayons chimiques des variations brusques, et par conséquent que le spectre invisible présente aussi de véritables raies. Les images photographiques reproduisant, en même temps que les dispositions du spectre ultra-violet, celle d'une partie du spectre visible, il put en outre constater que les raies des spectres lumineux, chimique et phosphorescent, sont identiques, c'est-à-dire que là où il y a absence de lumière pour notre œil, il y a aussi absence d'action chimique, absence de phosphorescence. M. Stokes [2] montra qu'on peut rendre les raies immédiatement visibles en recevant le spectre sur des substances *fluorescentes*, telles que du papier enduit de sulfate de quinine ou d'esculine, etc.

MM. Draper [3], Karsten, A. Miller [4], ont répété les expériences de M. Becquerel en employant des prismes et des lentilles en quartz qui absorbe moins les rayons chimiques que le flint ; mais c'est à M. Müller [5] et

[1] Bibl. univ. de Genève, 1842.
[2] *Phil. trans.*, 1852.
[3] *Phil. trans.*, 1859.
[4] *Phil. trons.*, 1862.
[5] *Lehrbuch der Physik*, 1863, 6e édit.

surtout à M. Mascart [1] que l'on doit d'avoir montré que le spectre chimique s'étend au-delà du violet à une distance à peu près double de la longueur du spectre visible. Enfin M. Helmholtz [2], et surtout M. Esselbach [3], ont pu, en opérant avec des appareils en quartz et en éliminant toute lumière étrangère par des écrans convenablement placés, observer directement les raies du spectre ultra-violet.

Si l'on cherche à déterminer le maximum d'action du spectre chimique, on est frappé d'une circonstance très-remarquable, c'est que non-seulement ce maximum varie d'une substance à l'autre, mais qu'encore les rayons qui agissent sur l'une sont incapables d'en impressionner une autre. C'est ainsi, comme l'a montré M. E. Becquerel [4], que les sels d'argent sont impressionnés par tous les rayons plus réfrangibles que la raie solaire F jusqu'à l'extrémité du spectre ultra-violet; qu'avec le chlorure d'or, l'action commence dès la raie E, mais se termine en I, un peu après le violet extrême, et que la résine de gaïac n'est bleuie que par les rayons invisibles compris entre H et P; le maximum avec les premiers est entre G et H, avec le dernier en M.

L'action n'est du reste pas toujours de même na-

[1] Annales de l'École normale supérieure, I.
[2] *Pogg. Ann.*, XCIV.
[3] *Pogg. Ann.*, XCVIII.
[4] Ann. de ch. et de ph., 3e s., IX.

ture. Tantôt il y a réduction comme avec les sels d'argent, le chlorure d'or, le bichromate de potasse, et en général avec les oxydes et acides suroxygénés ou les composés binaires des métaux peu oxydables. Tantôt, au contraire, il y a oxydation ou combinaison, comme avec la résine de gaïac, le bitume de Judée, les essences, le mélange de chlore et d'hydrogène, etc. Sous l'influence de la lumière, l'oxygène et les corps halogènes tendent, en effet, à se combiner avec l'hydrogène et les matières organiques ; le soufre insolé acquiert la propriété de condenser les vapeurs de mercure et de se combiner à froid avec ce métal. L'action de la lumière paraît en outre se prolonger pendant quelque temps après l'exposition ; c'est du moins ce que tendent à faire admettre certains phénomènes, tels que l'effet produit sur le chlorure d'or qui, presque insensible après l'insolation, devient de plus en plus marqué dans l'obscurité, et l'influence exercée par les rayons calorifiques et surtout par les radiations lumineuses peu réfrangibles, sur le développement de l'image obtenue par les rayons chimiques.

C'est sur ces deux réactions inverses qu'est fondée la photographie, dont la découverte, due aux travaux successifs de N. Niepce, de Daguerre, de Talbot, etc., a fait une si grande sensation à une époque encore bien peu éloignée de nous. Il est facile de concevoir en effet, que si l'on expose à la lumière deux substances appartenant chacune à l'un des groupes précédents, c'est-à-

dire, dont l'une tend à être réduite, l'autre à s'oxyder, l'action de la lumière, si elles sont intimement associées, sera favorisée et l'effet produit plus intense ou plus rapide. Si, après avoir exposé l'une d'elles seulement, nous la mettons en contact, après l'insolation, avec une substance appartenant à l'autre groupe, le même phénomème devra évidemment se produire, s'il y a persistance d'action après l'exposition aux rayons lumineux, la présence d'un corps avide d'oxygène devant aider à l'action réductrice de la lumière. C'est en effet à l'association des sels d'argent avec des substances organiques, telles que le papier, le collodion, que nous devons de pouvoir obtenir des épreuves photographiques après une exposition très-courte; c'est par l'emploi, après l'insolation, de réactifs très-avides d'oxygène, comme l'acide pyrogallique, que nous pouvons faire apparaître, *révéler* l'image qu'une exposition trop courte n'avait pu rendre encore sensible.

La lumière paraît agir d'une tout autre manière dans le curieux phénomène de l'héliochromie, entrevu par Wollaston, Davy, Seebeck et J. Herschel, mais dont nous devons l'étude à MM. E. Becquerel[1] et Nièpce de Saint-Victor[2]. Par l'action prolongée d'une lumière colorée, le chlorure d'argent peut dans certaines conditions acquérir la singulière propriété de

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., XXII, XXV, XXXII.
[2] Ann. de ch. et de ph., 3e s., XXXII, et Compt.-rend. de l'Ac.

paraître coloré en bleu ou en rouge, si ces rayons étaient bleus ou rouges, lorsqu'on le regarde, après l'exposition, à la lumière blanche diffuse. Après avoir subi pendant longtemps l'influence des vibrations d'une certaine période, il semble que ce sel soit devenu incapable de diffuser une lumière d'une autre période; toutes les radiations incidentes sont transformées en rayons de même couleur que ceux qui l'avaient impressionné. Mais quelle que soit la nature de la modification éprouvée par le sel, il est évident que si, lorsqu'on l'expose à la lumière blanche, il n'a pas perdu sa sensibilité, chaque rayon tendra à lui faire subir une modification analogue et, par suite, à le rendre capable de diffuser aussi sa couleur; une exposition prolongée, même à la lumière diffuse, doit donc atténuer de plus en plus l'effet produit par les premiers rayons colorés. Or, jusqu'à présent on n'a pu détruire la sensibilité de la plaque daguerrienne sans détruire en même temps les colorations. S'il nous est possible de reproduire un objet avec ses couleurs propres, nous ne connaissons donc pas encore les moyens d'assurer la conservation de cette image colorée.

Le spectre donné par une source de lumière est donc bien plus étendu qu'il ne le paraît au premier abord, et les longueurs d'onde correspondant aux diverses radiations qui le forment, varient dans des limites

considérables. En prenant pour unité le millionnième de millimètre, on a trouvé en effet, pour les principales raies du spectre, les nombres suivants :

Large raie du spectre calorifique......	1445
A (extrême rouge)..................	761
B..............................	687
C.............................	656
D........	589
E............	527
F..............................	486
G..............................	431
H (violet extrême)..................	397
R (derniers rayons chimiques actifs)....	317

Et encore ce ne sont là que les nombres qui ont pu être déterminés avec exactitude. Ainsi, d'après M. Mascart, une des raies brillantes produites par l'incandescence du cadmium correspondrait à une longueur d'onde égale environ à 220 ; et si l'on admet que les variations des longueurs d'onde suivent, pour les rayons calorifiques, la même loi que pour les rayons lumineux, on aurait pour la longueur d'onde des derniers rayons calorifiques sensibles, quand on emploie un prisme de sel gemme, le nombre de 4800. On le voit, les rayons capables d'impressionner notre œil ne forment qu'une petite partie des radiations dispersées par le prisme. Ces rayons sont étalés d'une manière inégale par la réfraction ; ainsi les rayons calorifiques obscurs, dont les périodes vibratoires présen-

tent une si grande différence, sont resserrés dans un intervalle à peu près égal au spectre visible, tandis que les rayons chimiques invisibles, pour une différence assez faible, occupent un espace bien plus considérable.

Le spectre total pourrait être considéré comme résultant de la superposition de trois spectres qui, dans l'ordre de moindre déviation, seraient : 1° le spectre calorifique, commençant bien en deçà du rouge et s'étendant, en s'affaiblissant de plus en plus, jusque dans le violet; 2° le spectre visible, de A jusqu'un peu en delà de H; 3° le spectre chimique, commençant en F à peu près, présentant un maximum différant de position suivant la substance impressionnable employée et se prolongeant bien au-delà du violet. Mais cette conception n'est pas d'accord avec l'expérience. On a en effet démontré que les rayons calorifiques ou chimiques suivent les mêmes lois que les rayons lumineux; que comme ceux-ci ils sont capables d'interférer, d'être polarisés, etc.; qu'ils jouissent, en un mot, de propriétés identiques à celles qui ont été constatées pour la lumière; mais l'analogie ne s'arrête point là.

Nous savons qu'il n'existe pas de corps absolument transparent pour toute espèce de radiation; si nous appelons α le coefficient de transmissibilité, c'est-à-dire la fraction de lumière qui reste après le passage à travers une épaisseur d'un millimètre pour un corps

et pour un rayon de réfrangibilité donnés, et Q l'intensité de la lumière incidente, la quantité de lumière transmise après le premier millimètre sera Q α; l'absorption devant avoir lieu dans le même rapport dans le millimètre suivant, la quantité de lumière Qα y sera affaiblie de la même fraction α de sa valeur, et Qα^2 représentera celle qui restera après deux millimètres ; la quantité A de lumière transmise après une épaisseur e sera donc donnée par l'équation $A = Q\alpha^e$. Or, MM. Masson et Jamin ont montré qu'un rayon capable d'exciter à la fois des actions lumineuses et calorifiques, perd une même proportion de sa chaleur et de sa lumière par son passage à travers un corps transparent ; M. E. Becquerel est arrivé, au moyen de l'actinomètre, au même résultat pour les rayons doués à la fois de propriétés chimiques et lumineuses. Il en résulte donc que si l'on opérait avec un rayon plus réfrangible que la raie F, possédant à la fois les trois propriétés avec des intensités Q, Q′, Q″, le coefficient α aurait la même valeur pour la chaleur, la lumière et l'action chimique ; et par conséquent, qu'après avoir traversé une épaisseur e d'un corps, le rayon ayant perdu des quantités de chaleur, de lumière et d'action chimique proportionnelles à Q, Q′, Q″, présenterait ces trois propriétés dans le même rapport que le rayon primitif.

Les milieux absorbants ne peuvent donc, sans détruire les deux autres, enlever l'une de ces trois pro-

priétés à un rayon qui les possède toutes. La réfraction ne peut pas non plus les dissocier, puisqu'elles ont le même indice et suivent la loi de Descartes. Les phénomènes d'interférence, de polarisation, ne le peuvent pas davantage: MM. de la Provostaye et Desains[1] ont en effet constaté que le rayon subit à la fois des modifications identiques dans ses trois propriétés. Enfin, là où il y a absence de lumière dans le spectre d'une source lumineuse quelconque, il y a aussi absence d'action chimique et probablement aussi d'effet calorifique. Chaleur, lumière, action chimique, sont donc pour nous inséparables l'une de l'autre dans un rayon de réfrangibilité donnée; et dès-lors nous sommes en droit de les considérer comme des manifestations différentes d'une même radiation simple. On peut donc admettre que les vibrations déterminées dans l'éther par un corps incandescent ne diffèrent que par le temps de leur période.

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., XXX.

II

Des diverses sources de lumière et des radiations qu'elles émettent.

Si l'on considère la lumière comme due à certains mouvements vibratoires ou giratoires des molécules des corps, toute cause qui tendra à mettre ces molécules en mouvement pourra être une cause productrice de lumière ; le frottement, le choc, le clivage, la cristallisation, et, dans un autre ordre de faits, l'affinité chimique, l'électricité, la chaleur et la lumière elle-même, devront donc être regardées comme de véritables sources de lumière. Nous n'étudierons pas toutefois séparément les phénomènes lumineux produits par chacune d'elles, une classification méthodique, soit d'après les causes, soit d'après les effets, étant à peu près impossible. J'ai cru préférable, tout en tenant compte autant que possible de l'origine de la lumière, de me laisser surtout guider par le désir de n'aborder

l'étude des phénomènes les plus complexes qu'après avoir exposé ceux qui me paraissaient les plus faciles à saisir. C'est ainsi qu'après avoir examiné séparément les effets produits par la chaleur et par l'électricité, j'ai cru devoir étudier les phénomènes d'absorption, avant de m'occuper des sources lumineuses d'origine météorique. La même raison m'a fait rejeter à la fin de cette partie de mon travail l'analyse des phénomènes lumineux qui, tels que la phosphorescence, ne sont pas accompagnés d'une émission sensible de chaleur, quelle que soit d'ailleurs la cause à laquelle ils doivent leur apparition.

Lorsque la température d'un corps solide augmente graduellement, non-seulement celui-ci se dilate, mais encore il rayonne de tous côtés de la chaleur. Les rayons émis n'augmentent pas seulement en quantité, mais aussi en qualité : on sait en effet que la céruse et le noir de fumée, dont le pouvoir absorbant est le même quand la température de la source est de 100°, absorbent des proportions bien différentes des rayons émis par celle-ci à 400° [1], et que les corps ne sont pas, ainsi que l'a fait remarquer Delaroche [2], également transparents pour les rayons émis à des températures différentes.

[1] Melloni; Ann. de ch. et de ph., 2e s., LXXV.
[2] Journal de physique, LXXV.

Si la température continue à s'élever, le corps devient lumineux, d'après M. Edmond Becquerel, quand elle est près d'atteindre 500°. Les rayons émis en ce moment sont rouges, c'est-à-dire ceux qui dans l'ordre de réfrangibilité croissante se placent immédiatement après les rayons calorifiques obscurs; le corps continuant toujours à s'échauffer, aux rayons rouges viennent s'ajouter successivement les rayons orangés, jaunes, verts, bleus, indigos, violets, et enfin les radiations chimiques dans leur ordre de réfrangibilité. Au moyen de l'analyse prismatique on peut déterminer les températures auxquelles les divers rayons colorés commencent à apparaître. C'est ce qu'a fait M. Draper[1] en examinant la coloration des rayons successivement émis par un fil de platine rendu incandescent par le passage d'un courant électrique, et dont la température, variable avec l'intensité du courant, était déduite de la dilatation du fil lui-même. Il a trouvé que le fil devenait rouge vers 525°, que le spectre formé par les rayons lumineux s'étend déjà depuis A jusqu'en E à 590°, se prolonge jusques entre E et F à 600°, entre F et G à 718°, dépasse un peu G vers 782°, et enfin atteint la raie H vers 1166°. La lumière est alors complètement blanche, et la chaleur émise environ décuple de ce qu'elle était au commencement.

M. E. Becquerel[2], en opérant avec des corps très-

[1] *Phil. Magazine*, 1847.
[2] Ann. de ch. et de ph., 3e s., LXVIII.

différents, a observé de son côté que les effets photométriques paraissent ne dépendre que de la température : ainsi le platine, le charbon, la magnésie, le kaolin, l'asbeste, ont commencé à rougir et sont passés par les mêmes degrés d'incandescence en même temps ; la lumière émise par les métaux oxydables tels que le fer, le cuivre, a été trouvée un peu plus faible à cause de la formation de l'oxyde ; celle qui provenait de corps transparents était plus faible encore. Il a montré, en outre, que l'intensité croît avec une grande rapidité : ainsi, en prenant pour unité la lumière rouge émise par l'argent au moment où il entre en fusion (916°), l'intensité des rayons de cette couleur devient 4 à 1000°, 11 vers 1100° et 30 vers 1200° ; si l'on considère au contraire l'intensité totale de la lumière émise, en prenant encore pour unité celle qu'émet l'argent à 916°, il a obtenu : 0 à 500° ; 0,003° à 600° ; 0,13° à 800° ; 4,37° à 1000° ; 25° à 1100° ; et enfin 147° à 1200°. Si la loi d'accroissement d'intensité lumineuse restait la même au-delà de 1200°, on aurait à 1500°, 28000 fois, et à 2000°, 191 000 000 fois l'intensité de la lumière donnée par l'argent en fusion. D'après le même savant, la fusion du platine aurait lieu vers 1470° ; la température de la chaux dans la lumière de Drummond, vers 1550° ; celle de la magnésie dans les mêmes circonstances serait un peu plus élevée ; la température de l'arc voltaïque (charbon positif) atteindrait enfin 2000°.

Si nous remarquons que, dans la combustion du magnésium, la magnésie étant à un état de subdivision extrême, doit être portée à un bien plus haut degré d'incandescence que lorsqu'elle est plongée dans les flammes du chalumeau à oxy-hydrogène, nous devrons en conclure que les sources de lumière dont les températures sont les plus élevées, et par conséquent les plus riches en rayons chimiques, sont, dans l'ordre décroissant : l'arc voltaïque, la lumière produite par la combustion du magnésium, et enfin la lumière de Drummond; la rapidité avec laquelle croît l'intensité des radiations avec la température, nous explique en même temps pourquoi, bien qu'elles renferment toutes un grand nombre de rayons chimiques, ces diverses sources diffèrent autant dans leur pouvoir photogénique.

Draper avait observé que le spectre du fil de platine employé dans les expériences citées plus haut était entièrement continu, sans raies sombres analogues à celles du spectre solaire. La même remarque a été faite par M. Foucault, ainsi que par Masson, sur le spectre des charbons polaires de l'arc voltaïque. On doit à M. Robiquet [1] une observation semblable sur les spectres de plusieurs métaux portés à l'incandescence. La lumière de Drummond, celle du magnésium, les flammes employées dans l'industrie,

[1] Comptes-rendus de l'Acad., XLIX.

qui doivent leur pouvoir éclairant au carbone très-divisé et rendu incandescent qu'elles contiennent, donnent aussi un spectre continu, et l'on pouvait dire qu'il en est de même de tous les corps solides ou liquides, quand MM. Bahr et Bunsen ont signalé[1] une exception remarquable à cette loi. Lorsqu'on porte à l'extrémité d'un fil de platine une petite quantité d'oxyde d'erbium dans la flamme d'un chalumeau à gaz, l'erbine ne fond pas, mais s'entoure d'une auréole verte dans la flamme, quand la température est très-élevée. MM. Bahr et Bunsen se sont assurés que cette auréole devait être attribuée à un phénomène d'irradiation et non à une volatilisation ; or, si l'on examine au spectroscope cette terre incandescente, on observe, surtout si la masse poreuse a été imbibée avec une solution d'acide phosphorique moyennement concentrée, un spectre formé de huit raies brillantes, une rouge, quatre vertes et trois bleues. L'erbine serait donc incapable, comme nous verrons que cela a lieu pour les gaz, d'émettre, quand on la chauffe, des rayons de toute période. Grâce à l'obligeance de M. Balard, j'ai pu moi-même constater, avec de l'erbine préparée par M. Bahr, le phénomène singulier présenté par cette terre, qui nous offre le premier et le seul exemple connu d'une substance non volatile, donnant par incandescence un spectre à bandes brillantes.

[1] *Ann. der Chemie und Pharm.*, 137 ; 1866.

Les réactions chimiques sont accompagnées d'un dégagement de chaleur souvent suffisant pour qu'il y ait émission de lumière. C'est ce qui a lieu par exemple dans les combustions vives ; celles-ci peuvent être accompagnées de la simple incandescence des corps solides ou liquides, comme dans la combustion du charbon ou du fer dans l'oxygène ; les phénomènes rentrent alors dans ceux qui viennent d'être étudiés. Mais quand la substance est volatile, la chaleur due à la réaction peut déterminer au-dessus du corps la formation d'une sorte d'atmosphère incandescente ; la réaction se fait alors avec flamme. Si le produit formé est fixe, comme dans la combustion du magnésium ; si, par suite de la chaleur, la vapeur se décompose en donnant un corps fixe, comme cela a lieu dans nos flammes éclairantes, ou enfin s'il y a simplement entraînement de particules du corps vaporisées par suite d'une réaction très-vive, la présence dans les flammes d'une matière solide ou liquide qui y devient incandescente et à laquelle elle doit presque tout son éclat, détermine encore l'apparition d'un spectre continu. Mais si le produit de la combustion est gazéiforme, les phénomènes sont tout différents : la flamme est transparente, peu éclairante, et le spectre qu'elle donne est discontinu, c'est-à-dire composé de quelques lignes brillantes séparées par de larges intervalles sombres. Les gaz simples ou composés donnent lieu, comme nous le verrons, au même

phénomène lorsqu'on les porte à une température assez élevée pour que leur lumière soit assez intense pour être analysée par le prisme; mais, bien qu'ils deviennent, comme les solides, lumineux vers 500°, leur éclat est trop faible, à cause de leur grande transparence, pour donner un spectre sensible à la température de nos flammes.

La flamme que produit la combustion de l'hydrogène par l'oxygène ne donne pas, malgré sa haute température, de spectre appréciable ; celle qui est due à la combinaison vive de l'hydrogène et du chlore ne fait apparaître qu'une vague lueur verte, où il est impossible de rien distinguer. Mais bien des flammes se comportent d'une tout autre manière : ainsi M. Swan a montré en 1857 [1] que les divers hydrogènes carbonés qu'il a étudiés donnent, en brûlant, un spectre discontinu et formé par quatre groupes de lignes brillantes qui, circonstance singulière, étaient les mêmes pour tous les composés examinés. C'est aussi le spectre que l'on observe avec la lumière bleue qui existe à la base de nos flammes, avec les flammes peu éclairantes des becs de Bunsen. M. Attfield [2] a attribué ce spectre à la vapeur de carbone, et M. Morren [3], qui l'a étudié avec soin, a confirmé cette manière de voir en montrant qu'on pouvait l'obtenir par le passage de l'étin-

[1] *Edinb. phil. trans.*, 21.
[2] *Proceedings of the Roy. Soc.*, 1862.
[3] Ann. de ch. et de ph., 4e s., IV.

celle à travers les composés carbonés les plus différents : hydrogènes carbonés, sulfure de carbone, oxyde de carbone, cyanogène. Des spectres particuliers peuvent être obtenus, ainsi que l'a montré M. Dibbits[1] avec d'autres composés ; la combustion du cyanogène et de l'ammoniaque, par exemple, est accompagnée d'une émission de lumière dont le spectre est aussi discontinu et se compose de lignes brillantes différemment disposées pour chacun de ces deux gaz. Dans d'autres cas, avec l'hydrogène sulfuré par exemple, on ne perçoit que des spectres pâles et mal définis.

On savait depuis longtemps que la présence de certains sels métalliques détermine, dans les flammes peu éclairantes, telles que celle de l'alcool, l'apparition d'une coloration particulière accompagnée d'une augmentation d'éclat. Herschell[2] montra, en 1822, que celles dont la coloration est due aux chlorures de strontium, de calcium ou de cuivre, ou à l'acide borique, ont des spectres discontinus et différents. Quatre ans après, Talbot[3] annonçait que la flamme de l'alcool dilué, déjà indiquée comme monochromatique par D. Brewster[4], donne une lumière jaune *homogène*

[1] *Pogg. Ann.*, 1864.
[2] *Edinb. phil. trans.*, 1822.
[3] *Brewster's Journal of Science*, V ; 1826.
[4] *Edinb. phil. trans.*, 1822.

bien plus intensé, quand on sature ce liquide de sel marin, et qu'avec les sels de potasse le spectre présente une raie rouge bien définie. Le même auteur, dans un travail plus récent [1], a indiqué les différences présentées par le spectre des flammes colorées par la strontiane ou par la lithine. Plusieurs années après, M. A. Miller [2] décrivit avec beaucoup de détails les apparences observées avec un assez grand nombre de sels métalliques. On doit enfin à M. Swan [3] d'avoir montré combien est faible la quantité de sel marin nécessaire pour faire apparaître, dans le spectre de la flamme, la raie jaune qui caractérise le sodium, et d'avoir expliqué, par la présence de ce sel dans l'atmosphère, la présence presque constante de cette raie, dont quarante ans auparavant Fraünhofer signalait l'existence dans nos flammes ordinaires.

Telles étaient les principales recherches qui avaient été faites sur le spectre des flammes colorées, quand les travaux de MM. Kirchhoff et Bunsen[4] vinrent donner à l'étude de ces spectres une importance inattendue. On avait démontré que les vapeurs de beaucoup de sels devenues lumineuses dans la flamme émettent de préférence certains rayons colorés, et que leur spectre diffère de celui des corps solides incandescents, en ce

[1] *Phil. Magazine*, IV; 1834.
[2] *Phil. Magaz.*, XXVII, 1845.
[3] *Edinb. phil. trans.*, XXI, 1857.
[4] *Pogg. Ann.*, CX et CXIII.

qu'il est formé de bandes brillantes plus ou moins nombreuses, séparées par des intervalles obscurs. On avait même indiqué, comme pouvant servir à reconnaître certains d'entre eux, les différences qu'ils présentent dans le nombre et la coloration de ces bandes. Mais on doit à MM. Kirchhoff et Bunsen d'avoir énoncé ce principe que, quelles que soient la nature de la flamme et la combinaison dans lesquelles un métal est engagé, il donne toujours lieu à l'apparition du même spectre; d'avoir décrit avec précision les différences présentées par chaque métal; et enfin d'avoir indiqué un appareil commode pour les observer avec netteté. Cela leur permit de fonder sur l'observation des spectres une méthode d'analyse dont ils montrèrent la sensibilité et la fécondité par la découverte de deux nouveaux métaux.

Les spectres décrits par MM. Kirchhoff et Bunsen répondent aux apparences observées avec un faible grossissement, lorsque le sel est volatilisé dans la flamme d'un bec de Bunsen, qui ne donne qu'un spectre presque insensible. Sous l'influence d'une température plus élevée, par une dispersion ou une amplification plus grande, de nouvelles raies peuvent apparaître, des raies représentées comme simples peuvent être dédoublées; mais, à part ces changements, le spectre d'un métal était, pour ces physiciens, réellement spécifique, quelle que fût la combinaison dans laquelle il fût engagé. Un de ces métaux, le sodium, présentait la

séduisante exception de n'émettre qu'une espèce de lumière ; le thallium vint donner plus tard un second exemple de monochromatisme. Nous avons démontré, M. Wolff et moi[1], qu'il suffit de volatiliser le sodium dans une flamme suffisamment chaude, pour qu'il présente un spectre assez complexe. M. Mascart [2] et M. A. Miller [3] ont fait voir que, dans l'étincelle électrique, il en est de même pour le thallium. M. A. Miller, ainsi que M. Mascart [4] au moyen de la photographie, M. Stokes par les phénomènes de fluorescence, ont donné de nouvelles preuves de la complication des spectres métalliques. Enfin, plusieurs expérimentateurs ont montré, en employant des spectromètres à plusieurs prismes, que certaines raies considérées comme simples sont réellement multiples. Ainsi, M. Lewis Rutherfurd [5] avec un spectromètre à six prismes à sulfure de carbone, a dédoublé les deux raies rouges du potassium, et résout en un grand nombre de lignes fines la raie orangée du strontium. M. Gassiot[6] avec un spectromètre à onze prismes semblables, a montré que la double raie jaune du sodium est de même

[1] Revue des Sociétés savantes, 1862. — Mémoires de l'Acad. de Montpellier, 1862.

[2] Comptes-rendus de l'Acad., LVI, 1863.

[3] Ann. de ch. et de ph., LXIX, 1863.

[4] Revue des Soc. sav., 1862.

[5] *Silliman's Journal*, 1863.

[6] *Proceedings of the Roy. Soc.*, 1864.

décomposable en un grand nombre de lignes brillantes.

En 1862, M. A. Mitscherlich[1] indiqua quelques faits qui lui firent avancer, contrairement à l'opinion émise par MM. Kirchhoff et Bunsen, que les spectres des métaux pouvaient présenter des raies différentes quand ils étaient combinés avec des métalloïdes différents. Vers la même époque, et par une autre méthode, je fus conduit, sans connaître le travail de M. Mitscherlich, à la même conclusion. L'emploi du chalumeau à chlor-hydrogène[2], auquel je dus de pouvoir étudier le spectre de corps volatils trop facilement décomposables dans la flamme oxydante du gaz, me permit, en effet, d'obtenir avec les chlorures des spectres tout différents de ceux que donnaient les mêmes sels dans la flamme du bec de Bunsen. L'étude comparative de ces nouveaux spectres avec ceux qui sont donnés par le chlorure et l'oxyde du même métal dans une flamme oxydante, me démontrèrent que plusieurs des spectres décrits par MM. Kirchhoff et Bunsen, comme spécifiques pour le métal, sont un mélange du spectre du chlorure et de celui de l'oxyde. De nouvelles recherches[3] me prouvèrent que les iodures, les bromures et les fluorures peuvent donner des raies brillantes différentes de celles que donnent les chlo-

[1] *Pogg. Ann.*, CXVI.

[2] Comptes-rendus de l'Acad., 1863.

[3] De l'influence de l'élément électro-négatif sur le spectre des métaux. (Thèse de doctorat ès-sciences, 1864.)

rures ou les oxydes, et je pus obtenir, pour le même métal, jusqu'à cinq spectres distincts, dont les raies présentent entre elles, tant par leur couleur que par leur disposition, des différences aussi grandes que celles qui existent entre les spectres des divers métaux. Dans un second mémoire [1], renfermant un grand nombre d'expériences, M. A. Mitscherlich donne aussi les spectres qui caractérisent plusieurs combinaisons binaires ; dans certains cas, il considère le spectre comme appartenant au métal lui-même, pour le sodium par exemple ; certaines lignes qui apparaissent dans les spectres des sels de cuivre, de bismuth, etc., lui paraissent aussi devoir être rapportées au métal. Dans ce travail, il appelle l'attention sur les relations qu'il croit remarquer entre les divers spectres donnés par un même métal. Si nous ajoutons aux faits précédents les observations faites par M. Dibbits [2] sur les flammes des gaz combustibles, dont certains, tels que le cyanogène, l'ammoniaque, lui ont donné, bien que composés, des spectres particuliers et différents de celui des corps simples qui les constituent, on peut considérer comme étant hors de doute l'existence de spectres caractéristiques pour les combinaisons.

L'étude prismatique des radiations émises sous l'influence de la chaleur par les corps solides, liquides

[1] *Pogg. Ann.*, CXXI.
[2] *Ibid.*, 1864.

ou gazeux, démontre donc que la lumière émanée des premiers contient en général des rayons de toute réfrangibilité, tandis que les gaz n'émettent qu'un petit nombre de radiations simples : celles-ci varient avec la nature du gaz ou de la vapeur, que le corps soit simple ou composé, et donnent un spectre formé par des lignes brillantes distribuées irrégulièrement sur un fond peu ou pas coloré, mais toujours disposées de la même manière pour chaque substance.

La propagation de l'électricité à travers les corps est accompagnée d'un développement de chaleur d'autant plus considérable que la résistance qu'elle rencontre est plus grande. Si c'est un corps solide, tel qu'un fil métallique, qui sert de conducteur, on peut le porter, en augmentant l'énergie du courant, à des températures de plus en plus élevées, et par conséquent le rendre incandescent. Un effet tout semblable se produit lorsque l'électricité se transmet à travers un corps gazeux ; la lumière de l'étincelle de l'arc voltaïque est due à l'incandescence momentanée du gaz interposé et des particules, provenant des conducteurs, qui sont volatilisées par la haute température qu'elles subissent, et sont, comme Fusinieri[1] l'a démontré dès 1825, transportées d'un électrode à l'autre pendant le passage de l'étin-

[1] Becquerel ; Traité d'électricité, 3.

celle. Aussi la couleur de celle-ci varie-t-elle avec la nature des conducteurs et du milieu dans lequel elle éclate; bleue dans l'air, elle est cramoisie dans l'hydrogène, verdâtre dans le chlore, etc. On obtient donc ainsi des espèces de flammes dont l'étude prismatique peut révéler la constitution.

Wollaston[1] avait annoncé, en 1802, que les spectres de la lumière solaire et de l'étincelle présentent des différences dans l'intensité de certaines couleurs; Fraünhofer[2] avait aussi indiqué dans le spectre électrique l'existence de lignes brillantes se projetant sur un fond moins éclairé; mais le premier physicien qui ait appelé l'attention sur l'influence de la nature du conducteur sur l'apparition de ces lignes, est Wheatstone[3]; il étudia les spectres des étincelles électriques, voltaïques et électro-magnétiques, et obtint avec le mercure un spectre composé de sept lignes brillantes dispersées sur un fond sombre; avec le zinc, le cadmium, le bismuth, l'étain, le plomb, le phénomène était le même, mais les lignes brillantes différaient dans chaque cas et de nombre et de position; avec un alliage ou l'emploi de deux électrodes différents, les raies trouvées avec les deux métaux isolés se présen-

[1] *Loc. cit.*

[2] *Loc. cit.*

[3] *Report to the British association for the advancement of science*, 1835.

taient simultanément. Enfin, ce physicien obtint des résultats identiques, qu'il opérât dans le vide ou dans des gaz de nature différente. Les apparences, dit-il, sont si différentes avec les divers métaux, que par l'examen des spectres ils peuvent être immédiatement distingués les uns des autres. Masson[1] obtint des résultats semblables, et démontra que la position des raies ne dépend pas de l'intensité de la décharge ; ses spectres sont plus compliqués que ceux de Wheatstone et présentent quelques lignes communes à tous les métaux. M. Angström[2] et M. Alter[3] en donnèrent bientôt la raison, en montrant que Masson attribue aux métaux des raies dues à l'atmosphère rendue incandescente par l'emploi d'appareils à forte tension. M. Van der Willigen[4] a confirmé cette explication et étudié les spectres de différents gaz au moyen d'un condensateur continuellement chargé par une bobine de Ruhmkorff ; comme M. Angström, il trouva des raies caractéristiques pour chaque gaz. On doit, en outre, à M. Van der Willigen d'avoir montré qu'en plaçant à l'extrémité de deux électrodes de platine de petites quantités de solutions de chlorures métalliques, on obtient les lignes caractéristiques de chaque métal.

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., XXXI et XLV.
[2] *Phil. Mag.*, 1855.
[3] *Silliman's Journal*, XVIII et XIX.
[4] *Pogg. Ann.*, CVI.

M. Daniel[1] a enfin démontré que si l'on fait jaillir des étincelles *peu intenses* dans un liquide, on obtient les raies caractéristiques des électrodes, mais elles sont accompagnées des raies des éléments constituants du liquide, comme si l'on eût opéré dans sa vapeur. Les raies métalliques étaient plus brillantes dans certains liquides, tels que le sulfure de carbone ; il a observé une influence semblable des gaz et des vapeurs sur l'intensité des spectres de quelques métaux.

Masson[2] a montré que lorsqu'on emploie, pour produire l'arc voltaïque, des électrodes métalliques, on obtient les mêmes raies qu'avec l'étincelle, avec cette réserve que quelques lignes manquent; il attribue leur absence à ce que l'arc voltaïque est produit par une plus faible tension électrique. Les raies de certains métaux sont du reste assez brillantes pour pouvoir être projetées ; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour l'argent, le cuivre, le zinc, etc. Une autre observation intéressante faite avec l'arc voltaïque, en 1849, par M. Foucault[3], c'est la coïncidence de la ligne brillante jaune présentée par ce spectre avec la double raie D solaire, et la propriété possédée par l'arc d'absorber cette même lumière jaune avec plus d'énergie que les rayons voisins de la raie D.

Bien que par l'étincelle on puisse reconnaître que

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LVII.
[2] *Loc. cit.*
[3] Journal *l'Institut*, 1849.

les gaz possèdent comme les métaux des raies caractéristiques, il est préférable, pour étudier leurs spectres, de recourir aux tubes de Geissler. On sait que la conductibilité des gaz augmente jusqu'à une certaine limite lorsqu'on vient à les raréfier; l'étincelle peut alors jaillir entre deux électrodes placés à une grande distance. Mais si le tube dans lequel est renfermé le gaz raréfié présente une portion très-rétrécie, le gaz se trouvera dans les mêmes conditions qu'un fil conducteur de petit diamètre; avec un courant d'une tension convenable, il pourra donc être porté à une très-haute température et devenir éblouissant.

C'est à l'aide de cette disposition ingénieuse, et en employant un puissant appareil d'induction et des condensateurs qui lui permettaient d'augmenter graduellement la tension, que M. Plucker[1] a fait un grand nombre d'observations sur le spectre des gaz et des vapeurs; mais c'est en commun avec M. Hittorf[2] qu'il a obtenu les résultats les plus intéressants au point de vue de la spectrométrie. L'hydrogène, qui, avec une faible tension, présente trois raies caractéristiques, donne, à mesure que la température s'élève, des raies de plus en plus larges qui, en se réunissant, tendent à former un spectre continu. Avec le chlore, le brome, l'oxygène, le mercure, les lignes deviennent de plus

[1] *Pogg. Ann.*, CIII, CIV, CV, CVII.
[2] *Phil. trans.*, 155.

en plus nombreuses, et les dernières apparues sont quelquefois plus brillantes que les anciennes. Certains composés, comme l'oxyde de carbone, donnent d'abord un spectre particulier qui, par une tension plus forte, est remplacé par le spectre des éléments; avec d'autres, tels que les chlorures de zinc et de cadmium, on obtient d'abord les raies du chlore, auxquelles viennent se joindre, quand la tension augmente, celles du métal. Mais c'est avec l'azote, le soufre, le tellure, que l'augmentation de tension produit les effets les plus remarquables; le spectre obtenu d'abord pour ces corps change en effet brusquement pour une tension convenable, et les raies qui forment ce second spectre n'ont aucune analogie avec celles du premier. Ils se comportent, sous ce rapport, comme les gaz composés dont le spectre, à un moment donné, est remplacé tout à coup par celui de ses éléments. On peut rapprocher de ce dernier résultat une observation de M. Mitscherlich [1] sur l'iode: ce corps simple, outre son spectre d'absorption, lui a donné dans la flamme de l'hydrogène un spectre différant à la fois de ce dernier et de celui que l'on obtient avec l'étincelle.

Les rayons très-réfrangibles ont été l'objet de recherches spéciales. Ainsi, M. Gladstone [2] a indiqué

[1] *Pogg. Ann.*, 1864.
[2] *Phil. Mag.*, 4e s., XX.

dans le spectre du mercure l'existence de lignes violettes très-lumineuses, situées bien au-delà de la raie H, limite du spectre visible avec les rayons solaires. M. A. Miller a reproduit, au moyen de la photographie, le spectre chimique d'un grand nombre de métaux et de gaz rendus incandescents par le passage de l'étincelle. M. Stokes a étudié aussi ces spectres, en les recevant sur un corps fluorescent: des corps qu'il a essayés, l'aluminium serait le plus riche en rayons invisibles. Enfin M. Mascart a trouvé que le cadmium émet des rayons d'une réfrangibilité bien plus grande que ceux qui ont été constatés dans le spectre chimique de la lumière solaire.

L'analyse prismatique de la lumière électrique nous conduit donc encore à admettre que tous les corps, lorsqu'ils sont réduits en vapeur, ont un spectre discontinu et différent pour chacun d'eux ; la température étant bien plus élevée que dans les flammes, il est possible d'obtenir avec l'étincelle les spectres d'un bien plus grand nombre de corps simples; mais d'autre part il est bien peu de combinaisons qui puissent être portées à ces hautes températures sans être décomposées. Les spectres trouvés pour les métaux dans les flammes ou par l'électricité sont du reste, ainsi que MM. Kirchhoff et Bunsen s'en sont assurés, composés des mêmes raies; celles-ci sont toutefois bien plus brillantes et plus nombreuses avec l'étincelle. Aussi

M. Kirchhoff l'a-t-il employée pour les déterminations précises[1] qu'il a entreprises sur les spectres des métaux, dans le but d'obtenir de nouvelles preuves de sa théorie ingénieuse sur les raies du spectre solaire.

Depuis les travaux de Kirchhoff, l'étude de la lumière par les milieux absorbants a acquis une importance presque égale à l'observation directe des spectres. L'émission et l'absorption de la lumière sont en effet intimement liées l'une à l'autre, et paraissent dériver d'une même cause dépendant de la constitution chimique et moléculaire du corps.

La théorie de l'équilibre mobile de température conduit à cette conséquence, confirmée par les expériences de Leslie, de Melloni et de MM. de la Provostaye et Desains, que le pouvoir émissif d'un corps est proportionnel à son pouvoir absorbant. Si donc on désigne par E,E'..... les pouvoirs émissifs de divers corps et par A,A'..... leur pouvoir absorbant, on aura, quand l'équilibre sera établi entre ces différentes substances, $\frac{E}{A}=\frac{E'}{A'}=..=C$, C étant une constante pour la radiation simple et la température considérés, mais dont la valeur varie avec la longueur d'onde λ et la température t. C, et

[1] Ann. de ch. et de ph., 1863.

par conséquent le rapport $\frac{E}{A}$ relatif à un corps, peut donc être considéré comme une fonction $\varphi(\lambda, t)$ de ces deux variables. Si la chaleur, la lumière, l'action chimique ne sont que des manifestations différentes de l'action exercée sur nous ou sur nos instruments par les vibrations de l'éther, les lois auxquelles nous conduit l'étude des rayons calorifiques doivent être applicables à toutes les radiations. Nous pouvons donc admettre la généralité de l'équation $\frac{E}{A} = \varphi(\lambda, t)$, la fonction φ étant indépendante de la nature du corps. L'expérience démontre que pour les corps doués d'un très-grand pouvoir absorbant, $\varphi(\lambda, t)$ est une fonction continue de λ et de t. M. Kirchhoff[1] a su tirer de cette loi des déductions remarquables que nous allons indiquer rapidement.

La fonction φ étant indépendante de la nature du corps, la température pour laquelle cette fonction prend une valeur sensible pour une radiation déterminée, sera évidemment la même pour tous les corps; ils devront donc, par suite, émettre cette radiation à la même température[2]. Nous avons vu que tous les corps

[1] *Pogg. Ann.*, CIX.

[2] De la Provostaye a fait remarquer (*Ann. de ch. et de ph.*, 4e s., I) qu'il ne découle pas nécessairement de ce principe, que le rayonnement soit sensible à nos instruments ou à l'œil, à la même température, quand les pouvoirs émissifs sont très-différents; l'intensité doit alors jouer un grand rôle, et l'on conçoit

paraissent en effet devenir lumineux vers 500°, atteignent le rouge blanc en même temps ; ce n'est donc pas sans raison qu'on se sert des expressions chaleur rouge, chaleur blanche, pour distinguer les hautes températures de nos foyers. L'intensité de la radiation ne peut d'ailleurs être la même pour chaque corps ; si par exemple celui-ci était entièrement transparent pour les rayons considérés, on aurait $A = O$, et l'équation $\frac{E}{A} = C$ exigerait que E fût aussi nul, c'est-à-dire qu'il n'y eût pas émission de lumière. Le phosphate de soude, qui est transparent dans la flamme du chalumeau, est en effet très-peu lumineux ; le verre, qui y devient opaque, présente au contraire un grand éclat.

Si le pouvoir émissif varie d'une manière continue

qu'elle ne devienne suffisante pour produire une impression appréciable que bien longtemps après la température à laquelle l'émission a commencé. Il rappelle, à l'appui de ses vues théoriques, ses expériences avec M. Desains (*Compt.-rend. de l'Acad.*, XXXVIII) sur l'inégalité de la lumière émise par deux corps à la même température. Dans le même volume de ce recueil, M. E. Becquerel fait toutefois observer que cette remarque peut être applicable aux corps gazeux comparés aux corps solides, mais qu'il suffit de se rappeler qu'une variation d'un ou deux degrés fait plus que doubler l'intensité de la lumière émise, pour voir qu'elle n'a pas de valeur quand il s'agit seulement des corps solides. Il oppose, enfin, ses propres experiences à celles de MM. de la Provostaye et Desains, dont il critique le mode d'expérimentation.

pour des valeurs croissantes de λ, comme cela a lieu pour les corps solides incandescents dont le spectre est continu, A varie aussi d'une manière continue, et par suite le corps est opaque pour tous les rayons. Si au contraire E est une fonction discontinue de λ, c'est-à-dire si, comme pour les vapeurs incandescentes, la lumière émise donne un spectre formé de lignes brillantes séparées par de larges intervalles obscurs, il est nécessaire que A devienne nul ou maximum en même temps que E; $\varphi(\lambda, t)$ devant prendre pour une température déterminée les mêmes valeurs pour tous les corps quand on y fait varier λ, il est évident en effet que pour une valeur de λ, telle qu'avec la vapeur considérée E est nul, l'équation $\frac{E}{A} = C$ ne peut être satisfaite qu'autant que A est aussi égal à zéro. Donc tout corps qui a la propriété d'émettre une radiation, possède aussi celle de l'absorber, et transmet sans l'affaiblir toute lumière qu'il n'émet pas.

Cette loi importante paraît avoir été entrevue par Angström, Stokes et A. Miller; et l'observation de M. Foucault sur la propriété qu'a l'arc voltaïque d'absorber, avec plus d'énergie, les rayons correspondants à la raie brillante jaune qu'on y observe, eût pu y conduire depuis longtemps. Mais il était réservé à M. Kirchhoff de l'énoncer le premier avec netteté et d'en démontrer expérimentalement l'exactitude. Il a pu, en

effet, avec M. Bunsen, montrer qu'une flamme colorée par la présence du sodium absorbe précisément les rayons jaunes qu'elle émet, tandis qu'elle laisse passer les radiations voisines plus ou moins réfrangibles ; que la flamme où l'on porte du chlorure de lithium absorbe énergiquement les rayons rouges caractéristiques pour ce métal, tandis qu'elle est transparente pour les autres ; qu'enfin un phénomène semblable peut être obtenu avec le potassium, le calcium, le strontium et le barium. Si l'on interpose entre le spectromètre et un corps solide fortement incandescent, et donnant par conséquent un spectre continu, un bec de Bunsen contenant des vapeurs de sodium, on voit en effet apparaître, à la place qu'occuperait la raie brillante jaune, si la flamme était observée seule, une raie sombre se projetant sur le fond brillant du spectre continu dû au corps solide; la seule condition à remplir pour réussir l'expérience, est que l'intensité de la lumière émise par celui-ci soit très-grande par rapport à celle de la lampe. Le spectre que l'on obtient ainsi est donc *inverse* du spectre du sodium, et peut évidemment servir à le caractériser tout aussi bien que la double raie brillante jaune.

On peut se rendre compte, de la manière suivante, du phénomène de l'inversion. Si un rayon lumineux, jaune par exemple, rencontre, en se propageant, un milieu capable d'émettre la même lumière, celui-ci l'absorbera, et, s'il n'y a pas transformation du mou-

vement lumineux en une autre force physique ou chimique, il devra rayonner aussitôt la lumière qu'il est susceptible d'émettre. Si ce milieu est de la vapeur de sodium, il y aura seulement émission de rayons jaunes ; mais cette émission aura lieu dans tous les sens, et la somme de toutes ces radiations devra représenter la force vive des rayons absorbés. Il y aura donc de la lumière jaune dans la direction du rayon primitif, mais cette lumière sera nécessairement bien moins vive que si le milieu n'eût pas été interposé.

Si nous nous reportons maintenant aux conditions de l'expérience précédente, il est facile de voir que l'éclat de la flamme déjà éclairante du sodium ne sera que légèrement augmenté par l'absorption des rayons jaunes émanés du corps solide incandescent. Cet éclat total sera, ou supérieur, ou égal, ou inférieur à celui des rayons de réfrangibilité voisine, qui traversent la flamme sans être atténués puisqu'elle est transparente pour eux. Dans le premier cas, on percevra une raie brillante jaune sur le spectre coloré dû à la lumière du solide incandescent ; dans le second, le spectre paraîtra entièrement continu; dans le dernier, enfin, les rayons jaunes caractéristiques du sodium étant moins éclatants que les rayons voisins, il y aura production d'une raie moins lumineuse, qui par contraste paraîtra obscure.

Les raies brillantes qui caractérisent un métal ne changeant pas de position pour des variations de tem-

pérature très-considérables, on peut admettre que la fonction qui donnerait le pouvoir émissif d'un corps est indépendante ou du moins varie très-peu avec la température ; il en résulterait que la fonction qui représente son pouvoir absorbant en serait aussi indépendante, et par conséquent que les raies d'absorption pourraient être observées à une température quelconque, pourvu que la constitution du corps ne vînt pas à changer. La coïncidence des raies brillantes émises par l'erbine à de hautes températures, avec les raies d'absorption que présentent les dissolutions de cette base, semblerait indiquer qu'il peut en être ainsi. L'observation des raies d'absorption emprunterait à cette manière de voir un nouvel intérêt.

Les différents milieux se comportent d'une manière différente vis-à-vis des diverses radiations : le sel gemme paraît les laisser passer toutes ; le verre, transparent pour les rayons lumineux, ne l'est pas pour les rayons caloriques et chimiques extrêmes ; le sulfate de quinine arrête les rayons chimiques invisibles ; les milieux colorés ne laissent passer qu'une partie du spectre lumineux ; l'iode dissous dans le sulfure de carbone l'éteint complètement, tandis qu'il laisse passer les radiations calorifiques obscures. Le plus souvent l'absorption atteint de grandes portions du spectre, sans présenter de limites bien tranchées, et va en croissant avec l'épaisseur ; dans quelques cas, comme

avec les dissolutions de permanganate de potasse, les sels d'urane etc., on observe une série de bandes obscures; enfin, avec quelques corps, tels que les solutions d'erbine, de didyme, le spectre est formé par des lignes sombres fines assez nettement limitées. Sauf quelques exceptions, on peut donc dire que, dans les solides et les liquides, l'absorption varie d'une manière continue avec la réfrangibilité.

Avec les gaz ou les vapeurs, les spectres d'absorption sont discontinus et formés par des lignes obscures comparables pour leur netteté à celles du spectre solaire. L'un des plus remarquables est celui des vapeurs de l'acide hypo-azotique, dont on doit l'observation à Brewster[1]. Mais d'autres corps, tels que la vapeur d'iode ou de brome, dont les spectres ont été étudiés par MM. J. H. Miller et Daniel[2], le perchlorure vert de manganèse observé par M. A. Miller[3], l'acide hypochloreux, etc., présentent aussi des raies d'absorption très-nettes et différemment groupées. Enfin, on doit à M. Janssen[4] d'avoir démontré que la vapeur d'eau, dont M. Tyndall[5] a indiqué le grand pouvoir absorbant pour les radiations calorifiques obscures, présente, lorsqu'elle est observée sous une épaisseur considé-

[1] *Phil. Mag.*, 1836.
[2] *Ibid.*, 1832.
[3] *Ibid.*, 1845.
[4] Comptes-rendus de l'Acad., LXIII.
[5] *Phil. Mag.*, 1865.

rable, un spectre d'absorption composé de plusieurs raies situées surtout vers le rouge.

Nous trouvons donc entre les solides et les liquides d'une part, et les gaz de l'autre, la même différence que nous avions déjà constatée entre eux pour la lumière émise. En général continu pour les uns, le spectre est discontinu pour les autres. On peut rapprocher de ce fait, intéressant au point de vue de l'influence exercée sur les phénomènes lumineux par l'état d'agrégation des molécules, l'observation d'Arago [1] sur la polarisation partielle des rayons émis très-obliquement par les solides ou les liquides, et l'absence de ce caractère avec les gaz incandescents.

Les résultats précédents nous rendront facile l'étude de la lumière d'origine météorique, et nous permettront de comprendre les différences qu'elle nous présente suivant le corps céleste d'où elle émane.

Nous avons déjà vu que le spectre solaire était composé de rayons calorifiques, lumineux et chimiques, dont la réfrangibilité paraît au premier abord varier d'une manière continue; mais une observation plus attentive et l'emploi de dispositions convenables per-

[1] Arago; Astronomie, 2.

mettent d'y distinguer de véritables lacunes, indiquant l'absence ou au moins le peu d'intensité de certaines radiations dans la lumière solaire. Wollaston, qui fut le premier à signaler leur existence, observa sept raies obscures ; mais c'est à Fraünhofer, qui ignorait l'expérience de Wollaston, que l'on doit en rapporter la véritable découverte. Il porta le nombre des raies obscures à 600 , désigna les plus intenses par les lettres de l'alphabet, et se servit de ces raies pour mesurer avec exactitude les indices de réfraction et déterminer la longueur d'onde des rayons lumineux [1]. Plus tard M. Brewster [2], en aiguisant sa vue au moyen du gaz ammoniaque qui dissout le fluide épais répandu à la surface de l'œil, en observa 2000 ; et M. Kirchhoff [3], en employant un spectroscope à plusieurs prismes, plus de 3000. L'observation de M. Gassiot [4] sur la double raie D, qu'il a décomposée en plus de quatorze lignes obscures, montre que le nombre est bien plus grand encore. A ces lignes il faut ajouter : 1° celles qui ont été signalées par MM. Brewster, Fizeau et Foucault, Becquerel, dans le spectre calorifique obscur, et qui seraient évidemment plus nombreuses si nos moyens d'investigation étaient plus parfaits ; et 2° les lignes inactives

[1] *Schumacker's astronomische Abhandlungen*, 2e part., 1823, et *Gilbert's Annalen*, LXXIV.

[2] *Phil. trans.*, 1860.

[3] *Abhandl. der Akad. der Wissensch. zu Berlin*, 1861.

[4] Ann. de ch. et de ph., 1865.

observées d'abord par M. Becquerel, puis par M. Stokes, dans la partie invisible du spectre située après le violet, et dont le nombre, porté par M. Muller[1] à 80 environ, est, d'après les observations de M. Mascart[2], de plus de 700. Les plus importantes de ces lignes sont désignées, comme pour le spectre coloré, par les lettres de l'alphabet, en partant de H, qui correspond aux derniers rayons visibles; le dernier groupe, observé nettement par M. Mascart, a été désigné par lui par la lettre T; mais l'action chimique paraît se continuer encore plus loin : c'est en effet ce que nous avons pu constater, M. Moitessier et moi, en exagérant la pose et en opérant dans des conditions convenables pour ne pas absorber les rayons chimiques.

L'observation des lignes obscures qui se produisent dans l'image prismatique, lorsqu'on place de l'acide hypo-azotique sur le trajet des rayons lumineux, conduisit M. Brewster à l'idée que les raies du spectre solaire pouvaient être dues, en partie au moins, à des effets d'absorption produits par notre atmosphère. Il observa en effet[3] que certaines lignes situées dans le rouge et le vert ne sont pas toujours visibles, et deviennent bien plus intenses quand le soleil est près de l'horizon, c'est-à-dire au moment où l'épaisseur des couches d'air

[1] Muller; *Lehrbuch der Physik*, 1863, I.
[2] Ann. scientif. de l'École normale sup., I, 1864.
[3] *Edinb. phil. trans.*, 1833.

traversées par les rayons est la plus considérable. M. A. Miller observa de son côté, entre D et E, durant un orage, l'apparition d'un groupe de raies dont l'intensité augmentait avec la violence de la pluie. Il existe donc des raies telloriques, c'est-à-dire dues à l'absorption de l'atmosphère terrestre. M. Janssen[1] montra depuis que les bandes obscures de Brewster sont résolubles en raies fines, observa que leur intensité est plus faible sur le Faulhorn que dans les vallées, et les vit apparaître dans la flamme d'un grand bûcher de sapin, examinée à 21 kilomètres de distance, sur les bords du lac de Genève. Dans cette dernière expérience les rayons, rasant la surface du lac, avaient dû traverser une atmosphère saturée de vapeur d'eau; aussi M. Janssen attribua-t-il l'apparition de ces raies à cette vapeur. En observant la flamme du gaz à travers un tube de 37m de long, rempli de vapeur d'eau à sept atmosphères de pression, il a mis hors de doute cette assertion et a démontré que les raies solaires *a*, C, une partie de B et deux lignes entre C et D, doivent être attribuées à la vapeur d'eau; celle-ci absorberait en outre les radiations très-réfrangibles. M. Angström[2] considère les raies A et B comme étant dues à l'absorption des autres gaz contenus dans l'atmosphère, et surtout à l'acide carbonique.

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LIV, LVI, LVII, LX et LXIII.
[2] *Ibid.*, LXIII.

La plupart des raies du spectre solaire ne peuvent cependant être dues à cette cause ; il suffit en effet, pour être convaincu que l'origine doit être cherchée dans le soleil lui-même, de rappeler l'observation de Fraünhofer[1] sur l'existence dans le spectre de certaines étoiles, telles que Sirius, de raies que l'on ne retrouve pas dans le spectre solaire. Aussi M. Brewster a-t-il cherché à les expliquer par l'absorption de l'atmosphère du soleil, hypothèse que M. Forbes a essayé de contrôler en observant, pendant une éclipse, les rayons émanés du bord de l'astre; mais, malgré l'épaisseur plus considérable de l'atmosphère solaire que ces rayons devaient traverser, il n'a pu constater aucune augmentation d'intensité dans les raies de Fraünhofer.

La première explication satisfaisante de ces raies sombres est due à M. Kirchhoff. Nous avons vu que ce physicien, dans ses recherches avec M. Bunsen, a montré que, lorsqu'on examine le spectre d'un corps incandescent, solide ou liquide, à travers une flamme colorée par des vapeurs métalliques, on obtient, dans des conditions convenables d'intensité relative des deux sources, le spectre inverse du métal. Or, si le soleil est formé d'un noyau solide ou liquide incandescent, entouré d'une photosphère ou enveloppe gazeuse elle-même lumineuse, il suffit, pour être dans les conditions de l'expérience, d'admettre que le noyau,

[1] *Gilbert's Annalen*, LXXIV.

ce qui n'a rien d'invraisemblable, possède une température bien supérieure à celle de la photosphère. Si celle-ci existait seule, elle donnerait, comme tous les gaz incandescents, les raies brillantes des corps qui y sont vaporisés; si le noyau pouvait être vu isolé, il nous montrerait un spectre continu, comme tous les corps solides fortement chauffés. Mais la lumière du noyau ne pouvant nous parvenir qu'à travers la photosphère, le spectre commun devra présenter nécessairement des différences d'intensité : là où la photosphère, examinée seule, n'eût pas donné de lumière, les rayons du noyau nous arriveront avec toute leur intensité ; là où elle nous eût présenté une raie brillante, il y aura absorption, et par conséquent diminution de lumière ; la faible lueur qui éclaire encore ces raies relativement obscures, est tout ce qui reste des raies brillantes de la photosphère, qu'efface l'éclat incomparablement plus grand des radiations non affaiblies du noyau.

Cette hypothèse nous donne non-seulement une explication plausible des raies de Fraünhofer, mais elle nous arme, de plus, si elle est exacte, d'un puissant moyen d'exploration. Les raies obscures ne sont alors, en effet, autre chose que les spectres inverses des corps qui existent dans la photosphère; et la comparaison de ces lignes avec les spectres inverses que nous pouvons produire, ou, ce qui revient au même, avec les raies brillantes des corps terrestres, peut nous apprendre si ceux-ci existent dans l'atmosphère incan-

descente du soleil. L'étude des spectres des corps célestes peut donc nous fournir des données précieuses sur la constitution chimique des astres les plus éloignés de nous.

M. Kirchhoff a comparé les raies de Fraünhofer avec les spectres des différents métaux, et il a pu constater que pour un grand nombre il y a coïncidence exacte des raies brillantes qui les constituent avec certaines des raies sombres du spectre solaire. C'est ce qui a lieu pour le sodium, le calcium, le barium, le magnésium, le chrome, le cuivre, le zinc et le fer; un des cas les plus remarquables est présenté par ce dernier métal, dont 70 raies brillantes ont exactement la même réfrangibilité que 70 des raies obscures du spectre du soleil; la coïncidence étrange d'un aussi grand nombre de lignes donne en même temps une grande probabilité à l'hypothèse de M. Kirchhoff. Les métaux précédents existeraient donc, ainsi que l'hydrogène, dans l'atmosphère du soleil; il y aurait doute pour le nickel, le cobalt, le strontium, le cadmium, l'aluminium et le manganèse; les raies brillantes de l'or, de l'argent, du mercure, du plomb, du potassium, etc., ne correspondant à aucune des lignes de Fraünhofer, ces derniers métaux n'existeraient pas dans la photosphère. Des corps simples à nous inconnus, ou peut-être même certains composés, seraient la cause des raies obscures qui ne coïncident avec aucune des raies brillantes de

nos métaux. Avant de se prononcer sur l'absence ou la présence d'un métal, il ne faut pas, en effet, oublier que leurs combinaisons peuvent, ainsi que je l'ai démontré, présenter un spectre propre, ou même ne pas en avoir de sensible, comme par exemple cela paraît avoir lieu pour le chlorure de sodium.

L'observation prismatique des autres corps célestes, qui avait été négligée depuis Fraünhofer, a acquis, avec l'hypothèse de Kirchhoff, un grand intérêt; aussi des recherches nombreuses ont-elles été faites depuis quelques années par MM. Donati [1], Huggins et Miller [2], Huggins [3], le P. Secchi [4], Rutherford [5].

Les recherches de MM. Huggins et A. Miller sur le spectre des planètes leur ont donné les résultats suivants : Les principales raies solaires se montrent dans tous ; ceux de Jupiter et de Saturne contiennent de plus deux raies sombres, l'une dans le rouge, l'autre dans l'orangé, qui n'existent pas dans le spectre solaire ; avec Mars on voit un groupe de raies sombres dans le bleu du spectre, qui, en faisant prédominer les rayons rouges, peuvent être la cause de la couleur de cette planète ; le spectre de Vénus et de la Lune ne

[1] *Annali del Museo Fiorentino*, 1862.
[2] *Phil. trans.*, 1864.
[3] *Ibid.*, 1864 et 1866.
[4] Comptes-rendus de l'Acad., LVII, LIX, LXIII.
[5] *Silliman's Journal*, 1863.

présente aucune raie additionnelle. La présence des raies solaires dans tous ces spectres démontrerait, si on ne le savait déjà, que ces astres ne sont pas lumineux par eux-mêmes, et ne nous renvoient que de la lumière réfléchie du soleil. Quant aux raies obscures non communes, elles nous donnent une preuve de l'existence d'une atmosphère absorbante au moins dans certaines planètes, telles que Jupiter, et nous apprennent en même temps que ces atmosphères ont une autre composition que la nôtre.

Un grand nombre d'étoiles ont été observées par les mêmes savants; leur spectre est, comme celui du soleil, sillonné d'un grand nombre de raies sombres; mais là s'arrête la ressemblance, ces raies y ayant une tout autre disposition; avec Aldébaran et α d'Orion, ils ont pu mesurer jusqu'à 70 et 80 raies, en ne tenant compte que des plus intenses, et s'assurer ainsi des coïncidences qui existent entre elles et les raies brillantes des métaux : ils ont conclu de cette comparaison, faite sur plus de cinquante étoiles, que certains éléments, l'hydrogène, le sodium, le magnésium et le fer, paraissent exister dans presque toutes; α d'Orion et β de Pégaze sont en effet les seules où ils n'aient pas observé les raies solaires C et F, qui correspondent à deux des lignes brillantes de l'hydrogène; Aldébaran contiendrait de l'hydrogène, du sodium, du magnésium, du calcium, du fer, du bismuth, du tellure, de l'antimoine et du mercure; α d'Orion, du sodium, du

magnésium, du calcium, du fer, du bismuth et peut-être du thallium; Sirius, de l'hydrogène, du sodium, du magnésium et du fer; β de Pégaze, du sodium, du magnésium et peut-être du barium, etc. Ces exemples suffisent pour montrer combien la composition chimique de l'atmosphère des étoiles serait, dans l'hypothèse de Kirchhoff, différente de celle du soleil.

Le P. Secchi, à qui l'on doit l'observation de plusieurs centaines de ces astres lumineux, les a partagés en trois groupes, et a remarqué qu'il n'était pas rare de trouver des étoiles du même type agglomérées dans la même région du ciel. Les étoiles colorées en rouge ou en jaune forment le premier groupe, dont α d'Orion, α du Scorpion, β de Pégaze, peuvent être considérés comme les types; leur incandescence serait moins vive, leur atmosphère plus épaisse que celle des autres astres. Dans le deuxième groupe, il range toutes les étoiles blanches ou faiblement colorées que l'on peut rapprocher du type solaire; elles possèdent, comme lui, des lignes obscures très-fines et bien tranchées; Arcturus, α de la grande Ourse, la Chèvre, etc., peuvent servir de type à ce groupe. Le troisième comprend les étoiles bleues dont le type est Sirius, Véga, α de l'Aigle; ce sont les plus nombreuses et elles ont pour caractère une large bande dans le bleu à la place de la raie F, une deuxième bande dans le violet un peu avant G, et enfin une troisième dans le violet extrême, qui n'est visible qu'avec les étoiles les plus lumineuses.

On doit, en outre, à M. Huggins des observations très-intéressantes sur les nébuleuses. On sait que ces astres, dont la forme est parfois régulière, mais qui le plus souvent présentent les aspects les plus divers, ont été divisés en deux groupes : les unes, examinées avec un puissant télescope, se résolvent en un amas d'étoiles ; les autres ne changent pas d'aspect, quel que soit le grossissement employé, et ont été considérées par W. Herschell comme de la matière cosmique non encore condensée en étoiles. L'ingénieuse conception d'Herschell sur la transformation successive que subirait la matière cosmique, a reçu une confirmation éclatante et inattendue par les travaux de M. Huggins.

Toutes les nébuleuses résolues en amas stellaire ont donné, sans exception, un spectre continu sillonné de raies noires. Parmi celles dont la résolubilité est encore douteuse, il en est dont le spectre est aussi continu. Mais celles dont l'éclat lumineux est bien uniforme présentent un spectre bien différent et qui rappelle celui des gaz : il est en effet formé seulement par trois lignes brillantes sur un fond sombre, toutes comprises entre *b* et F, et dont les deux plus brillantes coïncident avec des raies de l'azote et de l'hydrogène ; ces trois raies existent seules avec la plupart de ces nébuleuses, et, par exemple, avec la grande nébuleuse d'Orion, la nébuleuse annulaire de la Lyre ; une nébuleuse spirale située dans les Chiens de chasse est la seule où une quatrième ligne plus réfrangible que F

s'ajoute aux trois raies précédentes ; enfin, avec quelques-unes, telle que la nébuleuse du Dragon, en même temps que les trois lignes brillantes on observe un très-faible spectre continu qui provient de la lumière du noyau. Ces observations paraissent donc indiquer que certaines nébuleuses sont formées par de grandes masses gazeuses incandescentes, que d'autres sont constituées d'une manière analogue aux étoiles, et qu'enfin il en existe entre ces deux groupes dont l'état physique est intermédiaire. Ces diverses apparences s'expliquent très-bien, en admettant avec Herschell que ces corps ne sont autre chose que de la matière cosmique gazeuse à différents degrés de condensation.

L'apparence des comètes devait faire penser que leur lumière présenterait de l'analogie avec celle des nébuleuses ; c'est en effet ce qu'a démontré le P. Secchi : la comète de Tempel lui a donné[1] un spectre composé de trois lignes brillantes, mais dont la disposition est différente de celles des nébuleuses : une est en effet située dans le rouge, l'autre entre *b* et F, la troisième dans le violet.

L'observation prismatique de la lumière émise par les astres peut, on le voit, rendre de grands services à l'astronomie, en lui fournissant des données nouvelles sur la constitution probable des corps célestes ; elle peut même, dans certains cas, donner des indi-

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LXII.

cations précieuses sur certains phénomènes. C'est ce qui s'est présenté par exemple pour l'étoile de la couronne boréale dont M. Courbebaisse a signalé l'année dernière la rapide augmentation d'éclat. Cette étoile, examinée par M. Huggins en Angleterre, par MM. Wolff et Rayet[1] en France, leur donna un spectre composé de plusieurs lignes brillantes, différentes de celles des nébuleuses, et se détachant sur un fond coloré moins intense, sillonné de quelques raies obscures. L'augmentation d'éclat de l'étoile avait donc été accompagnée de l'incandescence de masses gazeuses considérables.

On comprend parmi les lumières d'origine météorique, certains phénomènes qui ont lieu dans notre atmosphère, tels que les bolides, les aurores polaires et les effets électriques produits dans les orages. Nous n'avons aucune donnée sur la lumière des bolides ; dans le cas où elle est produite par un aérolithe porté à l'incandescence, elle serait évidemment semblable à celle qui émane de nos corps terrestres, puisqu'ils ne contiennent aucun élément étranger à notre globe ; leur spectre dépendrait donc des matières qui les constituent et de la température à laquelle ils sont portés. Quant aux aurores boréales et aux éclairs, les recherches des physiciens ont suffisamment démontré leur origine électrique, pour que nous puissions facilement

[1] Comptes-rendus de l'Acad., LXII.

concevoir par les expériences de laboratoire quels seraient les résultats donnés par l'analyse prismatique de ce météore. On doit du reste à M. Grandeau d'avoir constaté dans le spectre de l'éclair la présence des raies de l'azote et de l'hydrogène, en comparant les raies produites par chaque éclair avec le spectre donné par un tube de Geissler contenant un mélange d'azote et de vapeur d'eau.

Quant aux autres phénomènes lumineux qui se produisent dans notre atmosphère, tels que l'arc-en-ciel, les couronnes, les halos, la couleur crépusculaire, etc., nous savons qu'ils sont dus à des effets bien connus de réflexion, de réfraction ou de diffusion de la lumière solaire, produits par la présence dans l'air de l'eau à l'état liquide ou solide, ou par les gaz eux-mêmes qui le constituent.

On comprend ordinairement sous le nom de phosphorescence, des phénomènes lumineux différant par leur origine, leur éclat, leur couleur, mais ayant pour caractère commun de ne pas être accompagnés d'émission sensible de chaleur. Ces phénomènes peuvent en effet apparaître sous l'influence des causes les plus diverses, et plusieurs d'entre eux, qui se manifestent spontanément, ont dû être connus de toute antiquité. Ils sont ordinairement peu intenses et exigent dans certains cas, pour être perçus, que la sensibilité de l'œil ait

été augmentée par un repos prolongé dans l'obscurité.

Dans quelques cas, la phosphorescence reconnaît pour origine une action chimique. C'est ce qui a lieu pour le phosphore, dont la lueur, d'après les dernières expériences de Schrœter, s'éteignant dans le vide barométrique, et ne se manifestant qu'en présence de l'oxygène, est due à une combustion lente; observée avec le prisme, elle ne donne qu'un spectre faible sans apparence de raies. Il en est de même du dégagement de lumière que l'on observe avec des débris de végétaux ou d'animaux et surtout de poissons marins en décomposition : la présence de l'oxygène est encore nécessaire.

Un changement brusque dans l'état moléculaire d'un corps est ordinairement accompagné d'une perte de chaleur, mais il peut dans certains cas y avoir seulement émission de lumière; ainsi, d'après H. Rose [1], la samarskite (niobate de fer, d'urane et d'yttria) portée à une température convenable, émet de la lumière sans dégagement notable de chaleur, et cette action est accompagnée d'un changement de densité et de chaleur spécifique. Une dissolution d'acide arsénieux vitreux dans de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux d'acide arsénieux opaque, et le passage à cet état isomérique au

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., LV.

moment de la cristallisation est accompagné d'une émission sensible de lumière. H. Rose [1], à qui l'on doit l'observation de ce phénomène, a montré qu'un semblable dégagement de lumière avait lieu, ainsi que l'avait déjà indiqué Berzélius, lors de la cristallisation de certains sels, tels que le sulfate double de potasse et de soude, le bichromate de potasse en présence du carbonate de soude, etc.; il admet que dans ce cas encore elle est causée par un changement dans l'état moléculaire de l'un des sels.

Une émission de lumière peut aussi avoir lieu pendant la cristallisation de substances fondues, telles que l'acide borique; lorsqu'on pulvérise certaines variétés de feldspath facilement clivables; lorsqu'on clive une lame de mica. Du chlorure de calcium nouvellement fondu donne, ainsi que l'a montré Homberg [2], une assez vive lumière quand on le raie. Beaucoup de corps, le diamant par exemple, deviennent lumineux lorsqu'on les frotte, et la lumière qu'ils émettent dans ces circonstances peut présenter des teintes variables : ainsi, avec les cristaux de quartz on obtient des étincelles rouges; avec la craie, la chaux phosphatée, des étincelles jaunes. Duffay [3], Hawksbée [4], Dessaignes [5], qui ont

[1] Ann. de ch. et de ph., 2e s., LXI, et 3e s., III.
[2] Mémoires de l'Acad. des sciences, X; 1693.
[3] *Idem*, LIII; 1735.
[4] *Physico-mecanical experiment*, 1709.
[5] Journal de physique, LXIX, LXXIII, LXXIV.

étudié ces phénomènes, ont montré qu'ils étaient bien dus à de simples actions mécaniques, et non à la chaleur ou à l'électricité qui est produite en même temps. En effet, les diamants les plus électriques donnent quelquefois peu de lumière par le frottement, tandis que le quartz devient plus lumineux par le frottement que par l'action de la chaleur ou de la lumière.

Mais les effets les plus remarquables sont produits par la chaleur, la lumière ou l'électricité. Boyle avait montré, en 1693[1], que les diamants chauffés devenaient lumineux dans l'obscurité. Bien des corps jouissent de la même propriété : les spaths-fluor colorés, la chlorophane, la dolomie, la craie, la houille, la plombagine, le soufre ; certaines substances végétales, telles que les fécules, le papier ; ou animales, comme les os, les dents, les coquilles, etc. Quelques liquides, enfin, tels que l'essence de térébenthine, deviennent aussi lumineux à la température de l'ébullition.

Duffay observa que lorsque la chaleur avait provoqué cette émission de lumière, le corps était incapable de luire de nouveau sous l'influence de la chaleur, mais qu'une exposition aux rayons solaires pouvait lui rendre cette propriété ; Dessaignes, ainsi que Placidus Heinrich[2], montrèrent que l'électricité peut remplacer dans ces circonstances l'action de la lumière ; Pear-

[1] Boyle ; *Opera omnia*, 3.
[2] Journal de physique, LXXIV.

seal[1], que les corps cristallisés, qui jouissent de la propriété de luire par la chaleur, peuvent, après l'avoir perdue par une élévation suffisante de température, la posséder de nouveau, si on leur fait subir une nouvelle cristallisation.

On savait depuis bien longtemps que les diamants exposés au soleil avaient la propriété singulière de luire dans l'obscurité, lorsque en 1604, Vincenzo Calciorolo (de Bologne) observa que les coquilles calcinées jouissaient de la même faculté; au phosphore de Bologne vinrent bientôt s'ajouter beaucoup d'autres phosphores, le phosphore de Canton, le phosphore de Homberg, etc.; la plupart doivent leur phosphorescence à la formation de sulfures alcalino-terreux. Un grand nombre de substances insolées ou soumises à l'action de l'étincelle électrique, qui, d'après M Becquerel, n'agit que par sa lumière, émettent de même pendant un certain temps une lueur ordinairement colorée. C'est ce qui a lieu avec beaucoup de matières organiques, telles que le papier, le sucre, les dents, la chlorophylle, etc.; avec plusieurs oxydes ou sels des métaux alcalins et terreux, avec l'alumine, avec les sels d'urane: ce phénomène ne se présente pas avec les liquides, mais certains gaz raréfiés sont phosphorescents. M. Morren[2] a montré en effet qu'un tube de Geissler contenant un

[1] Ann. de ch. et de ph., 3e s., XLIX.
[2] Ibid, 4e s., IV.

mélange d'azote et d'oxygène, émet de la lumière après le passage d'un courant d'induction, et que cet effet est beaucoup augmenté par la présence de l'acide sulfureux ou d'autres acides.

Bien des observations ont été faites depuis longtemps sur les conditions où se produisent ces phénomènes : Duffay, ainsi que Zanoti[1], montrèrent en effet, ce qui a été confirmé plus tard par Wilson[2], que la couleur émise est indépendante de la couleur de la lumière employée pour l'insolation ; Canton[3], que la lumière émise par élévation de température est plus vive immédiatement après l'insolation que longtemps après ; Seebeck et Gœthe[4], que les rayons jaunes et orangés sont incapables de produire la phosphorescence, et que celle qui est due aux rayons plus réfrangibles s'éteint plus rapidement lorsqu'on soumet la substance insolée à l'action de la lumière jaune ou orangée, au lieu de la laisser dans l'obscurité. Mais c'est surtout aux recherches de M. E. Becquerel[5] que nous devons les notions les plus intéressantes et les plus précises sur la phosphorescence par la chaleur et la lumière. Grâce en effet à ses travaux, ainsi qu'à ceux de M. Stokes, nous pouvons aujourd'hui nous expliquer d'une ma-

[1] *De Bononiensi Instituto*, etc., I ; 1748.
[2] Journal de physique, 1776 et 1780.
[3] *Ibid.*, I ; 1771.
[4] Gœthe ; *Zur Farbenlehre.*
[5] Ann. de ch. et de ph., 3e s., IX, XXII, LV et LXII.

nière plausible les curieux phénomènes dont nous nous occupons.

Lorsque la lumière tombe sur un corps, une partie est réfléchie, une autre est absorbée, une troisième est transmise, quand le corps est transparent. Si la lumière est un mouvement, il ne peut y avoir perte de forces vives ; un travail équivalent à la lumière absorbée doit donc être produit. Ce sera quelquefois une action chimique, comme avec les sels d'argent, ou une simple action moléculaire, comme avec le phosphore ; le plus souvent le corps vibrera lumineusement, comme lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, et dès-lors la lumière qu'il émettra pourra être composée de rayons de toute réfrangibilité. Il y aura, en un mot, transformation des radiations primimitives en de nouvelles radiations, comme l'a admis M. Stokes.

C'est à la nature de rayons ainsi *diffusés* par chaque corps qu'est due la coloration qu'ils nous présentent, et, comme la nature des rayons émis doit dépendre de celle de la lumière incidente, leur coloration changera avec la composition de la lumière eclairante. Tout le monde sait en effet qu'une étoffe, par exemple, n'a pas la même teinte lorsquelle est éclairée par la lumière du jour ou celle de nos lampes[1]. Avec le prisme on peut

[1] Voir, entre autres, les expériences de M. Nicklès, sur les changements de coloration que présentent les corps colorés

s'assurer que les rayons diffusés par les corps ne sont pas simples. Les corps transparents présentent ce phénomène tout aussi bien que les corps opaques ; l'eau elle-même, vue sous une grande épaisseur, s'illumine en diffusant des rayons colorés, comme l'a montré Hassenfratz, lorsqu'elle est éclairée par une vive lumière. Le P. Secchi[1] a observé dernièrement que la lumière diffusée par la glace dans les glaciers est, sous une épaisseur de 15 mètres, d'un bleu intense mêlé d'un peu de rouge.

Mais il n'est pas toujours nécessaire, même pour les corps transparents, d'une grande épaisseur pour produire le phénomène de la vraie diffusion. Avec certains spaths-fluor verts, comme l'a indiqué M. Brewster[2] ; avec la dissolution de bisulfate de quinine, étudiée par M. J. Herschel[3], une couche très-mince suffit pour absorber les rayons auxquels est due la diffusion, ce qui limite l'émission de lumière presqu'à la surface ; aussi ce dernier a-t-il proposé de désigner ce phénomène sous le nom de *diffusion épipolique ;* mais le terme de *fluorescence*, employé par M. Stokes[4] dans son beau travail sur le même sujet, a prévalu. M. Herschel avait

éclairés par la flamme sensiblement monochromatique du sodium. (*Compt.-rend. de l'Acad.*, 1866.)

[1] Comptes-rendus de l'Acad., 1867.

[2] *Report to the British association*, etc., 1838. (*Phil. Mag.*, 1848.)

[3] *Phil. trans.*, 1845.

[4] *Ibid.*, 1852.

observé que les rayons qui ont traversé une substance fluorescente sont incapables de produire la fluorescence sur une autre portion de la même substance ; M. Stokes a expliqué ce fait en montrant que toutes les radiations ne peuvent produire le phénomène, et que celles qui sont actives sont dans ce cas absorbées par le premier corps. Avec une dissolution de bisulfate de quinine exposée successivement aux divers rayons colorés du spectre solaire, il a vu que les rayons moins réfrangibles que le bleu n'avaient aucune action; dans cette couleur, la diffusion commençait avec émission d'un peu de lumière rouge; en avançant vers le violet, il s'y ajoutait successivement du jaune, du vert et enfin du bleu, qui devenait dominant ; les rayons invisibles donnaient lieu aussi à une émission de lumière bleue. Cette action des rayons ultra-violets explique pourquoi les rayons très-réfrangibles deviennent visibles quand on projette un spectre sur un papier imbibé avec cette dissolution. Avec la teinture de curcuma, dont la lumière diffusée a une teinte verdâtre, l'action commence dans les rayons verts ; avec la chlorophylle, dans les rayons rouges. En examinant avec le prisme la lumière diffusée par des substances telles que la chlorophylle, le verre d'urane, qui par transparence présentent des bandes d'absorption, M. Stokes a vu le faisceau diffusé se décomposer en plusieurs bandes brillantes séparées par des intervalles obscurs Les radiations, inactives sur certaines sub-

stances, peuvent donc exciter la fluorescence sur d'autres.

M. Brewster avait prouvé que la lumière diffusée n'est pas due à une réflexion, en montrant que, même lorsqu'on opère avec de la lumière polarisée, elle ne présente aucune trace de polarisation; M. Stokes a fait voir en outre qu'il n'y a aucun rapport de couleur entre la lumière émise et la lumière incidente, et que de plus la première n'est jamais simple, bien que la lumière excitatrice le soit. Pour le démontrer, il a reçu un spectre très-lumineux sur une substance fluorescente, et l'a examiné à travers un second prisme perpendiculaire au premier, que nous supposerons vertical; il obtenait ainsi, à part le spectre oblique dû, comme dans l'expérience des prismes croisés de Newton, à la lumière simplement réfléchie par la substance, une série de spectres verticaux formés par la décomposition de la lumière diffusée, qui en chaque point était superposée dans le spectre primitif à la lumière réfléchie. Cette disposition lui a permis de s'assurer que la fluorescence a lieu avec un grand nombre de corps, tels que le liége, la corne, les os, les coquilles blanches, le cuir, la peau de la main, le papier, etc. Il a constaté en outre que, des différentes couleurs présentées par les spectres verticaux, aucune n'était d'une réfrangibilité supérieure à celle du rayon excitateur. Il semble donc qu'une radiation simple ne peut être transformée par le phénomène de la fluorescence, qu'en radiations de plus faible réfrangibilité.

L'expérience de M. Tyndall[1] démontre toutefois la possibilité de la transformation, par absorption, des radiations incidentes en radiations bien plus réfrangibles. Cet habile physicien a pu, en effet, rendre du platine incandescent en y concentrant les rayons calorifiques obscurs émis par les charbons polaires de l'arc voltaïque, et séparés de toute radiation lumineuse par leur passage à travers une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone, qui n'est transparent que pour les rayons moins réfrangibles que le rouge.

Dans les phénomènes de fluorescence, il y a donc transformation des radiations incidentes, c'est-à-dire émission de nouvelles radiations. Or, quelle que soit la modification éprouvée par le corps sous l'influence de la lumière, on peut concevoir que cette modification, qui lui donne la propriété de vibrer lumineusement, puisse persister pendant un temps plus ou moins long; on peut même admettre qu'une fois cette modification produite, elle ne puisse être détruite que sous l'influence d'une nouvelle cause perturbatrice. Dans le premier cas, il y aura émission de lumière jusqu'à ce que le corps soit revenu à son état primitif, et par conséquent phosphorescence par la lumière; dans le second, l'émission ne commencera que lorsqu'une cause telle que la chaleur viendra tendre à modifier l'état vibratoire

[1] Phil. Mag., 1865.

des molécules ; quand elle se produira, il y aura phosphorescence par la chaleur. Si l'on admet en effet que cette émission puisse être favorisée par l'action de rayons de faible réfrangibilité, qui, nous le savons, peuvent déterminer le retour d'un corps à son état moléculaire primitif (phosphore, soufre, etc.), nous pourrons nous expliquer la phosphorescence par la chaleur et l'incapacité des corps phosphorescents d'émettre de nouveau de la lumière par la chaleur lorsqu'ils ont été suffisamment chauffés. La fluorescence, la phosphorescence par la lumière et la phosphorescence par la chaleur ne différeraient donc que par la durée ou l'époque de l'émission de la lumière. Les expériences de M. E. Becquerel paraissent en effet démontrer qu'il est bien difficile d'établir une différence nette entre la fluorescence et la phosphorescence, même sous le rapport de la durée du phénomène lumineux.

En recevant un spectre pur sur différents corps phosphorescents, M. E. Becquerel a pu déterminer l'action des rayons simples sur ces corps. Il a vu ainsi que les rayons plus réfrangibles que la raie F sont les seuls actifs. La lumière qui persiste sur le corps phosphorescent après qu'on a éloigné la lumière excitatrice, présente des lacunes correspondant aux raies du spectre, et s'étend au-delà du point où tombait le violet ; ce qui rend bien manifeste l'action des rayons chimiques. Le maximum de lumière n'est pas le même pour toutes les substances : ainsi, il est situé en G avec le sulfure

de calcium orange, et vers N dans le spectre ultra-violet avec le sulfure de strontium violet. Quelquefois il y a deux maxima séparés par un intervalle plus ou moins lumineux, et dans ce cas la teinte peut être différente pour chacun d'eux; avec le sulfure de calcium bleu-violet, la lumière due à l'action des rayons voisins de G est violette, tandis que celle qui résulte de l'action des rayons invisibles est bleuâtre. La couleur de la lumière émise par phosphorescence varie donc non-seulement d'une substance à l'autre, mais peut aussi changer avec la réfrangibilité des rayons simples qui la produisent. Mais cette lumière n'est jamais simple, et le prisme la résout en un spectre contenant la plupart des lumières élémentaires.

En employant la disposition des prismes croisés, indiquée plus haut pour l'étude de la fluorescence, on peut observer les phénomènes de phosphorescence sans interrompre l'action de la lumière incidente. On voit ainsi que chaque radiation simple est transformée en un ensemble de rayons qui s'étalent en un spectre continu, présentant quelquefois cependant des lacunes et ne contenant jamais des rayons plus réfrangibles que celui qui leur a donné naissance. Les rayons chimiques sont donc les seuls qui puissent donner par phosphorescence un spectre complet. Cette disposition permet en outre de constater la phosphorescence dans un grand nombre de corps où elle est fugitive, tels que le spath, le verre, le bois, les coquilles blanches, le papier, etc.

M. Becquerel a employé un autre moyen pour observer les corps dont la phosphorescence a une courte durée. C'est un appareil à rotation qui permet d'exposer à la lumière le corps essayé à des intervalles aussi rapprochés qu'on le désire, et d'observer l'effet produit immédiatement après chaque interruption. L'appareil est disposé de manière à ce que l'œil ne voie le corps que lorsqu'il est soustrait à l'action de la lumière, et les interruptions se succèdent avec assez de rapidité pour que l'impression produite sur la rétine soit continue. Avec son phosphoroscope, M. Becquerel a pu démontrer que la phosphorescence a lieu avec un bien plus grand nombre de corps qu'on ne le supposait, et constater les résultats suivants. Certains corps, comme les sulfures, émettent la même teinte, quelles que soient la lumière excitatrice et la rapidité des interruptions successives; avec d'autres, comme les diamants, la chaux phosphatée, la teinte change avec la vitesse de la rotation; enfin, il est des corps, tels que la craie, dont la teinte n'est pas la même quand on les éclaire avec des rayons voisins de D ou avec des rayons très-réfrangibles.

Mais le phénomène qui doit le plus nous intéresser est celui qu'il a observé avec certains corps en soumettant à l'analyse prismatique la lumière qu'ils émettent dans ces conditions par phosphorescence. Bien des corps ont un spectre continu, comme l'aragonite; d'autres, tels que le diamant, présentent des lacunes dans leur

spectre; mais il en est qui donnent des bandes lumineuses bien tranchées, ayant de l'analogie avec les raies brillantes des flammes: tel est le cas, par exemple, de l'alumine, qui présente plusieurs lignes rouges très-nettes; de la chaux phosphatée, qui est caractérisée par des lignes rouges et vertes; du fluorure de calcium et du carbonate de strontiane, dont les spectres sont encore plus complexes. Nous remarquerons que certains composés d'alumine, le spinelle et le disthène, qui donnent aussi un spectre, émettent des raies rouges différentes pour chacun d'eux, ainsi que de celles qui caractérisent cette terre. Le perchlorure d'uranium et l'azotate d'urane présentent aussi des spectres différents par le nombre et la disposition des lignes. Les bandes qui caractérisent ce dernier sel correspondent aux raies d'absorption; si l'on fait passer un faisceau lumineux à travers ce sel, il absorbe donc à la température ordinaire les radiations qu'il émet par phosphorescence. C'est là une remarquable extension de la loi de M. Kirchhoff. Les résultats précédents montrent en outre que les gaz ne sont pas les seuls corps capables de produire des spectres à raies brillantes, ce phénomène se produisant au moins par phosphorescence avec certains corps solides; ils donnent aussi un nouvel exemple des différences qui peuvent exister dans les spectres des diverses combinaisons d'un même métal.

L'analogie qui existe entre les faits qui précèdent et ceux que nous avons constatés sur les corps fluo-

rescents, est évidente. La durée de l'émission lumineuse ne peut donc être un caractère suffisant pour séparer ces deux ordres de phénomènes, d'autant plus que l'on trouve des corps pour lesquels cette durée est à peine appréciable, même avec le phosphoroscope. M. Becquerel a d'ailleurs constaté que, sauf les liquides, tous les corps fluorescents sont capables de produire la phosphorescence. On passe du reste d'un phénomène à l'autre par des transitions insensibles ; et nous allons voir qu'il en est de même pour la phosphorescence par la lumière et la phosphorescence par la chaleur.

D'après M. E. Becquerel, les rayons excitateurs produiraient en effet deux actions : l'une temporaire, l'autre permanente sur l'état physique du corps ; elles seraient plus marquées l'une que l'autre, suivant la nature de celui-ci. Ainsi, les sulfures alcalino-terreux donnent immédiatement une phosphorescence très-vive, pouvant persister pendant un temps plus ou moins long, et n'émettent plusieurs jours après l'insolation qu'une lumière peu visible par l'application de la chaleur. D'autres corps, tels que la leucophane, la chlorophane, ne donnent que des effets lumineux peu persistants, mais sont très-phosphorescents par la chaleur bien longtemps après l'exposition à la lumière.

Si l'on chauffe un corps phosphorescent immédiatement après l'insolation, on augmente la vivacité de la lumière émise, mais la durée de l'émission est plus courte. L'application de la chaleur peut aussi rendre

lumineux un corps phosphorescent qui a cessé de luire; mais cet effet ne pourra être produit qu'une fois. La chaleur nécessaire pour l'apparition de la lumière varie, du reste, suivant les corps: ainsi, la chlorophane commence à émettre de la lumière à 30°, les diamants et les spaths-fluor colorés vers 100°; certains sulfures ne deviennent bien lumineux que vers 200° ou 300°, et même au-delà.

L'état moléculaire des corps a une grande influence sur la phosphorescence : ainsi, le carbonate de chaux préparé avec du spath émet une teinte jaune-orangée; avec la chaux du spath, une teinte verte; avec le marbre, une teinte violet-rose. La couleur de la lumière émise peut aussi varier avec la température : ainsi, le sulfure de strontium violet émet une lueur violette à la température ordinaire, mais elle devient bleue vers 40°, verte à 70°, jaune à 100° et orangée vers 200°; le sulfure de calcium vert donne des variations de teinte semblables, mais dans un ordre inverse.

La lumière émise pendant la phosphorescence par la chaleur est entièrement comparable à celle qui est due à la phosphorescence par la lumière, et la différence qui existe entre ces deux phénomènes ne paraît consister qu'en ce que les effets qui se produisent avec certains corps, à la température ordinaire, ne peuvent apparaître avec d'autres qu'à une température plus élevée. Si l'insolation avait lieu avec ces derniers à la

température à laquelle commence l'émission, toute différence disparaîtrait.

Un fait qui ressort nettement des expériences sur la phosphorescence par la chaleur, c'est que, après avoir subi l'action de la lumière ou de l'électricité, le corps ne peut émettre qu'une quantité limitée de lumière, et que celle-ci n'est pas augmentée par une exposition prolongée. L'absorption des rayons lumineux semble donc déterminer un nouvel état d'équilibre, une accumulation de forces vives différente pour chaque corps, et qui paraît ne pouvoir persister que dans certaines conditions. L'absorption de la chaleur, en venant modifier l'état vibratoire des molécules, change évidemment les conditions d'équilibre, et l'on peut concevoir que l'émission lumineuse devienne de plus en plus facile à mesure que le corps tend à absorber, et par conséquent à rayonner lui-même, des radiations calorifiques de plus en plus réfrangibles.

Les rayons calorifiques obscurs ne sont pas en effet les seuls qui produisent ce phénomène. Nous avons vu que les rayons colorés peu réfrangibles ne peuvent, en général, donner naissance à la phosphorescence : une feuille de papier enduite de sulfure de barium sur laquelle on fait tomber le spectre solaire, ne devient pas, en effet, lumineuse dans l'intervalle compris entre la raie F et l'extrémité rouge du spectre ; mais si cette feuille a été exposée auparavant à la lumière blanche, de manière à déterminer la phosphorescence dans toute

son étendue, les rayons, tout à l'heure inactifs, exercent une action bien évidente. Si la feuille phosphorescente n'est soumise que pendant un temps très-court à l'action du spectre, c'est en effet la région où tombaient les rayons rouges et jaunes qui devient la plus lumineuse; mais cet éclat dure peu, et bientôt après la phosphorescence est bien moins vive sur cette portion de la feuille que sur celles qui n'ont reçu aucun des rayons du spectre. Si la feuille est exposée pendant quelque temps à l'action du spectre, la portion qui recevait les rayons compris entre les raies A et E ne présente plus aucune lumière, bien que les portions de la feuille sur lesquelles n'était tombée aucune partie du spectre soient encore lumineuses.

Il est donc bien évident que les rayons peu réfrangibles activent l'émission de la lumière, augmentent la phosphorescence, comme le fait la chaleur; et l'on ne saurait admettre que ces rayons agissent par leurs propriétés calorifiques, puisque le phénomène se manifeste lorsqu'on refroidit le sulfure pendant qu'il est soumis à l'action du spectre. Cette propriété des rayons peu réfrangibles explique pourquoi la phosphorescence est bien plus vive, lorsqu'on expose le corps à la lumière blanche privée de ces rayons par un écran convenable, tel que le verre bleu de cobalt; on évite en effet ainsi les pertes dues aux rayons moins réfrangibles que F pendant l'insolation.

Les rayons peu réfrangibles ont une action du

même ordre sur les phénomènes chimiques produits par la lumière. On sait que ces rayons n'ont aucune action sur le papier rendu sensible par le chlorure d'argent; mais si, après avoir exposé ce papier pendant un temps très-court à la lumière blanche, on fait tomber sur lui un spectre très-pur, il noircit dans toutes les régions du spectre depuis le rouge extrême, et les raies de Fraünhofer y sont reproduites tout aussi bien pour les rayons rouges et jaunes que pour les rayons les plus réfrangibles. D'un autre côté, M. Claudet a remarqué qu'une plaque d'argent iodurée exposée à la lumière sous un verre rouge, après avoir été préalablement insolée, s'impressionne d'abord davantage, mais finit, après un certain temps, par perdre la propriété de condenser le mercure, et se trouve dans le même état que si elle n'eût pas subi d'insolation. Sous l'influence des rayons peu réfrangibles, il y a donc encore ici développement de l'action, et même, dans quelques cas, destruction de l'effet produit par les rayons chimiques. S'il est permis de rapprocher ce phénomène de la phosphorescence, on devrait conclure, de cet effet des rayons rouges ou jaunes, que pendant l'exposition à la lumière il y a non-seulement absorption et action chimique, mais encore accumulation de forces vives dont l'effet sur le corps impressionnable est favorisé, après l'insolation par l'action des rayons peu réfrangibles.

Un autre phénomène que l'on pourrait rapprocher

peut-être de la phosphorescence, est celui que présente le papier seul, ou mieux imbibé d'acide tartrique. Après avoir été insolé il acquiert, d'après M. Niepce de Saint-Victor, la propriété d'impressionner au conctact ou même à distance un papier sensible, même assez longtemps après l'insolation ; cette propriété est avivée par la chaleur et s'annule quand une quantité limitée d'argent est réduite; une nouvelle insolation est alors nécessaire pour la lui rendre. Une substance phosphorescente qui par l'insolation n'émettrait que des rayons invisibles très-réfrangibles, ne se comporterait pas autrement.

L'analogie de la lumière émise fait ordinairement placer à côté de la phosphorescence les effets lumineux produits sous l'influence de la vie par un certain nombre de plantes ou d'animaux inférieurs. Les cas de phosphorescence bien constatés chez les végétaux sont assez rares, et c'est sur les champignons qu'ils ont été le mieux observés. L'agaric de l'olivier a été étudié sous ce rapport par de Candolle et Delille, mais c'est à M. Fabre[1] que l'on doit les recherches les plus complètes sur la phosphorescence de ce cryptogame. Il a constaté que la production de lumière avait lieu aussi bien le jour que la nuit, mais que toute lueur cesse en l'absence de l'oxygène.

[1] Ann. des sc. nat., 1855 (partie Botanique).

Le nombre des animaux vivants phosphorescents est bien plus considérable, surtout parmi les espèces marines; des infusoires, des méduses, des mollusques, des crustacés et même certains poissons émettent en effet des lueurs plus ou moins vives. Parmi les animaux terrestres, ce sont surtout les insectes qui présentent ce phénomène. Les expériences de MM. Macaire[1] et Matteucci[2] semblent indiquer que la présence de l'oxygène et une certaine température sont nécessaires à la production de la lumière; elle paraît être aussi sous la dépendance de la volonté de l'animal.

L'analyse de cette lumière n'a fourni aucun résultat bien saillant. Celle qui est émise par le cucuyos, coléoptère très-commun au Mexique, examinée par MM. Pasteur et Gernez[3], ne leur a donné qu'un spectre continu sans raie. Le lombric phosphorescent et les vers luisants, que j'ai étudiés sous ce rapport avec M. Gervais[4], m'avaient déjà donné le même résultat : la lumière s'étalait en un spectre verdâtre, ne présentant aucune raie.

[1] Bibl. univ. de Genève, 1821.
[2] Ann. de ch. et de ph., 2e s., IX.
[3] Comptes-rendus de l'Acad., LIX.
[4] Comptes-rendus de l'Acad., LIX.

III

Analyse spectrale.

Ainsi que nous l'avons vu, de nombreuses recherches ont précédé le mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen. La spécificité du spectre des métaux est admise presque dès les premières expériences : M. Talbot, en 1826 et 1836[1]; M. Herschel en 1827[2]; M. Wheastone en 1835[3]; M. l'abbé Moigno en 1850[4], etc., font successivement remarquer l'importance de l'observation des raies comme moyen d'analyse. Toutefois rien de suffisamment pratique n'avait été indiqué, lorsque MM. Kirchhoff et Bunsen[5] proposèrent un appareil commode, désignèrent les raies les plus sensibles et les plus caractéristiques des métaux alcalins

[1] *Phil. Mag.*, IX; 1836.
[2] Encyclopédie métrop. (*Lumière*).
[3] *Report to the British association*, 1835.
[4] Répertoire d'optique moderne, 3.
[5] *Loc. cit.*

et alcalino-terreux, et montrèrent combien leur méthode pouvait être féconde par la découverte de deux nouveaux corps simples, le césium et le rubidium. C'est donc à juste titre qu'on les considère comme les fondateurs de l'analyse spectrale.

La méthode exposée dans leur mémoire consiste à volatiliser un sel métallique dans une flamme ne donnant pas par elle-même de spectre, et à examiner au moyen du spectroscope la flamme colorée par les vapeurs métalliques. La flamme employée est celle que donne un bec de Bunsen, lorsque l'air, qui se mélange au gaz dans cette lampe, arrive en quantité suffisante pour que la flamme ne soit plus éclairante. Le sel solide ou à l'état de dissolution, fixé sur une petite boucle faite à l'extrémité d'un fil de platine, est porté dans la flamme, où il se volatilise. La coloration qui se manifeste aussitôt permettrait, dans bien des cas, de reconnaître, sans apppareil, la nature du sel, quand il est pur ; mais cela n'est plus possible s'il est mélangé avec un autre sel capable, lui aussi, de colorer la flamme. C'est ainsi, par exemple, que la lumière violette, qui caractérise les sels de potassium, est entièrement masquée par la présence d'une faible quantité d'un sel sodique[1]. Mais si l'on examine, au moyen

[1] L'emploi des milieux absorbants peut toutefois donner, ainsi que l'a montré M. Cartmell (*Phil. Mag.*, XVI), des indica-

d'un spectroscope la flamme colorée par ce mélange, chacun des sels donne un spectre formé d'un petit nombre de raies brillantes qui n'occupent pas les mêmes positions pour chaque sel; les effets ne seront donc plus superposés, comme lorsqu'on observe la flamme à l'œil nu, et il suffira de déterminer, une fois pour toutes, les divisions de l'échelle du micromètre auxquelles correspondent les raies de chaque métal, pour reconnaître immédiatement, d'après celles qui apparaissent, les divers métaux entrant dans le mélange. Un autre avantage de l'analyse spectrométrique, c'est de n'exiger que de très-petites quantités de matière: la réaction spectrale est en effet d'une sensibilité extrême, surtout avec certains métaux : un millionnième de milligramme de sodium suffit pour produire un spectre bien distinct de ce métal.

Malheureusement ce mode d'expérimentation n'est applicable qu'à un petit nombre de métaux; la plupart des composés métalliques, ou ne sont pas volatils, ou

tions, plus ou moins certaines suivant les cas, sur la nature du métal dont la coloration propre est masquée par la présence d'un autre corps volatil. C'est ainsi, par exemple, que si l'on regarde une flamme colorée par un mélange de soude et de potasse, à travers un prisme creux très-aigu rempli d'une dissolution faible d'indigo, on ne voit, sous une épaisseur convenable, que la lumière violette de la potasse, les rayons jaunes émis par la soude étant alors absorbés. Mais ce procédé est bien loin de donner la certitude qui résulte d'une mesure spectrométrique, qui seule met à l'abri de toute illusion.

se décomposent dans la flamme en donnant des produits fixes. Aussi MM. Kirchhoff et Bunsen se sont-ils bornés, dans leur mémoire, à examiner les réactions spectrales des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les raies brillantes qu'ils considèrent comme étant les plus caractéristiques pour ces divers métaux, sont les suivantes :

Potassium : une raie rouge coïncidant presque avec la raie solaire A, et une raie violette entre G et H ;

Sodium : une raie jaune coïncidant avec la raie D;

Lithium : une raie rouge située entre B et C ;

Rubidium : deux raies indigos très-rapprochées, un peu plus réfrangibles que G ;

Césium : deux raies bleues qui occupent à peu près le milieu de l'intervalle compris entre F et G ;

Calcium : une raie rouge-orangé et une bande verte ;

Strontium : une large raie orangée accompagnée d'un groupe de raies rouges, et une raie bleue plus réfrangible que F ;

Barium : un groupe de quatre raies vertes.

La sensibilité des réactions spectrales données par ces métaux rend cette méthode surtout utile dans les cas où on a intéret à rechercher des traces de ce corps, par exemple dans les analyses des eaux minérales, des cendres de végétaux, des minéraux, etc. C'est à cette grande sensibilité que MM. Kirchhoff et Bunsen doivent d'avoir découvert l'existence du césium et du

rubidium, et d'avoir montré que certains corps que l'on croyait très-rares, comme le lithium, sont au contraire très-répandus dans la nature. Dès 1861, j'ai pu moi-même, avec M. Moitessier [1], constater la présence de plusieurs de ces métaux dans les eaux minérales de nos régions, et par exemple du lithium dans les eaux de Vichy, du rubidium dans celles de Lamalou, etc. Un grand nombre d'observateurs, parmi lesquels je citerai surtout M. Grandeau [2], se sont livrés à de pareilles recherches, et ont montré l'existence, dans différents produits naturels ou artificiels, de métaux alcalins ou alcalino-terreux, que l'analyse ordinaire avait été impuissante à y découvrir.

Bien que dans beaucoup de cas on puisse examiner immédiatement la substance à analyser, il est nécessaire le plus souvent de lui faire subir une préparation préalable : il est utile, en effet, d'en séparer certains composés qui troublent la netteté du spectre, ou qui paraissent même s'opposer à l'apparition de la réaction lumineuse : ainsi, il suffit de la présence d'un grand excès de chlorure de sodium, pour que, d'après M. Nicklès, il devienne impossible de percevoir nettement les raies du potassium. Mais l'opération la plus indispensable, c'est la transformation de la substance en composés volatils.

[1] Recherches sur les eaux minérales à l'aide du spectroscope. (*Montpellier médical*, 1861.)

[2] Ann. de ch. et de ph, 3e s., LXVII.

MM. Kirchhoff et Bunsen conseillent de les transformer en sels haloïdes et surtout en chlorures.

Ici je dois faire deux observations au point de vue pratique : l'une relative aux métaux alcalins, l'autre concernant les métaux alcalino-terreux. J'ai démontré[1] que les chlorures alcalins volatilisés dans la flamme du chalumeau à chlor-hydrogène, où ils tendent bien moins à se décomposer que dans la flamme du gaz, ne donnent pas de raies, et par conséquent n'ont pas de spectre sensible. Il en résulte que lorsqu'un chlorure alcalin est porté dans la flamme oxydante du gaz, la partie qui se volatilise sans décomposition est perdue pour l'observateur, et qu'il n'y a que celle qui se transforme en oxyde ou est décomposée en ses éléments, qui produise le spectre. Des traces de ces métaux pourraient par conséquent échapper à l'observateur; il est donc préférable de transformer les métaux alcalins en carbonates ou en sulfates, que de les essayer à l'état de chlorures. Pour les métaux alcalino-terreux, il vaut mieux les examiner à l'état de sels haloïdes, les autres composés n'étant pas assez volatils pour donner avec le bec de Bunsen un spectre suffisamment intense; mais il faut se rappeler que les différents sels haloïdes d'un même métal donnant, ainsi que je l'ai fait voir, des raies différentes, le spectre que l'on perçoit avec l'un d'eux dans une flamme oxydante est formé à la fois

[1] Mém. de l'Acad. de Montpellier, 1864.

par les raies du chlorure non décomposé et par celles de l'oxyde produit. Les apparences changent donc suivant le métalloïde employé, et l'on serait exposé, si l'on oubliait cette circonstance, à des erreurs : c'est ce qui aurait lieu, par exemple, si l'on portait dans la flamme du fluorure de calcium; l'apparition d'une seconde raie verte, due à ce composé, pourrait faire croire à l'existence, dans l'essai, d'un autre métal. Il est donc utile, pour éviter toute illusion, de se placer toujours dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire d'essayer les métaux alcalino-terreux toujours à l'état de chlorures; les dessins des spectres donnés par MM. Kirchhoff et Bunsen, reproduisant les apparences que l'on observe avec ces derniers composés, reprennent dès-lors toute leur utilité.

L'analyse spectrale est loin de s'appliquer avec autant de facilité à la recherche des autres métaux ; cependant un certain nombre donnent des réactions suffisantes pour les faire reconnaître, et la sensibilité est même pour quelques-uns comparable à celle qui caractérise les métaux précédents. C'est ce qui a lieu avec le thallium, découvert par M. Crookes[1] et étudié par M. Lamy[2], avec l'indium, dont on doit la découverte à MM. Reich et Ritter[3], et même avec le cuivre. Le thallium est carac-

[1] *Chemical news*, 1861.
[2] Ann. de ch. et de ph., 3e s., LXVII.
[3] *Journal für praktische Chemie*, 1863.

térisé par une raie verte un peu moins réfrangible que E ; l'indium par une raie bleue intermédiaire entre F et G, et une raie violette moins réfrangible que la raie du potassium ; le cuivre, à l'état de chlorure, par une série de doubles raies bleues. Parmi les autres métaux qui peuvent donner des spectres dans les flammes, je citerai encore : le bismuth, qui est caractérisé par une série de bandes jaunes et vertes équidistantes ; le plomb, dont le spectre est très compliqué ; le manganèse, qui présente un grand nombre de raies brillantes qui occupent presque toute l'étendue du spectre et se terminent par une ligne très réfrangible[1], et le cadmium, le zinc, le magnésium, le fer, le chrome, l'argent, le mercure (à l'état de cyanure), l'or, l'étain, qui ne m'ont donné des spectres que dans des conditions trop spéciales pour que je croie utile d'indiquer les raies qui les composent. [illegible] donnent en effet [illegible]

[illegible]

vapeurs métalliques, est enflammé à sa sortie, où sa combustion est activée, si cela est nécessaire, par un jet d'oxygène. Dans ce dernier cas, l'éclat de la lumière est assez intense avec certains métaux pour que le spectre puisse être projeté.

Certains métalloïdes peuvent aussi donner, dans les flammes, des spectres qui peuvent servir à les caractériser : tels sont le bore, qui présente dans le milieu du spectre une belle série de bandes colorées, et le carbone, dont on obtient le spectre, formé de cinq groupes de lignes brillantes, par la combustion des hydrogènes carbonés. En employant la dernière méthode indiquée, on peut obtenir de plus le spectre du phosphore, de l'iode, du sélénium, du tellure, ainsi que celui de quelques combinaisons telles que l'ammoniaque et le cyanogène, dont le spectre est remarquable par le grand nombre de lignes réunies en groupes qui le composent et dont plusieurs sont plus réfrangibles que la raie H. Le spectre de l'iode, obtenu avec cette méthode par M. A. Mitscherlich [1], présente un intérêt scientifique en ce qu'il est différent de celui que donne l'étincelle électrique. Le spectre que l'on obtient par le phosphore, entraîné par un gaz combustible que l'on enflamme, a été indiqué par MM. Cristofle et Beilstein [2],

[1] *Pogg. Ann.*, CXXI.
[2] Bibl. univ. de Genève, 1863.

comme un moyen de reconnaître ce métalloïde dans les recherches toxicologiques; les raies vertes qui le constituent ne permettent pas, en effet, de le confondre avec un autre corps.

Les flammes permettent encore de rechercher les métalloïdes de la série du chlore; j'ai démontré en effet que les spectres de certaines combinaisons du chlore, du brome, de l'iode et du fluor avec les métaux, présentent des différences assez faciles à constater, pour qu'elles puissent servir à reconnaître ces métalloïdes. Les composés que j'ai proposés pour la recherche de ces corps sont : le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de bismuth et le fluorure de calcium. Pour constater leur présence, il suffit donc de transformer le sel à essayer en sel de cuivre, de bismuth et de calcium, et de les porter ensuite dans la flamme. Je renverrai, pour les précautions à prendre, à mon mémoire sur ce sujet[1]. M. Mitscherlich a proposé depuis[2] une méthode d'analyse pour les trois premiers de ces métalloïdes, fondée sur le même principe; mais, au lieu de l'iodure de bismuth, il emploie l'iodure de cuivre, pour caractériser l'iode. Le spectre de ce composé étant très-difficile à distinguer en présence du chlorure ou du bromure de cuivre, je regarde comme bien préférable la réaction nette que donne l'iodure de bismuth, même en présence du chlore et du brome.

[1] Ann. de ch. et de ph., 1865.

[2] *Journal für praktische Chemie*, 1866.

Si les flammes se prêtent seulement à la recherche d'un nombre assez restreint de métaux, il n'en est plus de même de l'étincelle électrique. Nous avons vu en effet que l'on obtient, avec une tenstion suffisamment forte, les spectres de tous les métaux, soit en employant les métaux eux-mêmes comme électrodes, soit en soumettant un de leurs sels à l'action de l'étincelle. On peut, dans ce dernier cas, prendre pour électrodes des fils de platine qui donnent difficilement un spectre dont on pourrait d'ailleurs tenir compte, et imbiber l'un d'eux, ainsi que l'a indiqué M. Van der Willigen[1], avec la dissolution saline à examiner. Les étincelles sont obtenues au moyen d'une bobine de Ruhmkorff, alimentée par des piles à courant constant ; l'emploi d'un condensateur est en outre souvent nécessaire. Dans ces conditions, les lignes appartenant au métal sont accompagnées par les raies les plus intenses de l'air. On peut les distinguer les unes des autres quand les électrodes ne sont pas très-rapprochés : les dernières occupent tout le champ de la lunette sans varier d'intensité, tandis que les autres sont bien plus brillantes près des électrodes que dans l'espace intermédiaire. Toutefois, il vaut mieux chercher à éloigner les raies dues à l'air, en dirigeant entre les électrodes, comme je l'ai déjà indiqué[2], un rapide courant d'air.

[1] *Loc. cit.*
[2] Mém. de l'Acad. de Montpellier, 1862.

L'étincelle électrique permet en outre, ainsi que nous l'avons vu, d'obtenir les spectres des gaz; on pourrait donc l'employer à analyser un mélange gazeux, en se rappelant toutefois que les gaz composés seraient représentés seulement par les spectres des corps simples qui les constituent. MM. Plucker et Hittorf[1] ont en effet proposé, comme un des moyens les plus convenables pour faire une pareille analyse, de faire passer d'une manière continue le gaz ou la vapeur raréfiés dans le tube capillaire d'un tube de Geissler.

Il faut cependant remarquer que les spectres des métaux et des gaz sont en général composés d'un bien plus grand nombre de lignes que les spectres obtenus avec les flammes; aussi est-il bien plus difficile de reconnaître dans un mélange les raies qui appartiennent à chacun d'eux. Soit pour cette raison, soit parce qu'il est nécessaire d'employer un appareil d'induction dont le maniement complique nécessairement l'expérience, l'analyse spectrale au moyen de l'électricité n'est point encore en usage dans les laboratoires; elle pourrait cependant y être utile dans bien des circonstances, en fournissant des indications rapides sur la constitution de certains composés, tels que les alliages, etc.

L'étude des spectres d'absorption nous fournit un

[1] *Loc. cit.*

troisième moyen d'analyse qui, s'il ne s'applique pas à un grand nombre de substances, peut fournir du moins des indications très-utiles et présente l'avantage de ne pas exiger d'appareils spéciaux. Il suffit en effet de placer entre une flamme éclairante et la fente du spectroscope une auge à faces parallèles remplie du liquide à étudier : la lumière blanche, en traversant le liquide, perd les radiations que celui-ci est capable d'absorber, et donne par conséquent un spectre présentant des lacunes correspondant aux rayons absorbés. Dans la plupart des cas, l'absorption commence à une extrémité du spectre et augmente avec l'épaisseur, sans présenter de limite bien tranchée; dans d'autres, elle se fait irrégulièrement dans diverses parties du spectre, en présentant des bandes plus ou moins bien limitées : c'est ce qui a lieu par exemple avec le permanganate de potasse, les sels de chrome, d'urane, de didyme, d'erbine, etc., parmi les substances minérales ; avec le sang, la chlorophylle, l'orseille, le tournesol, etc., parmi les substances organiques. Nous avons en outre vu que certains gaz ou vapeurs, tels que l'acide hypoazotique, les vapeurs d'iode, etc., donnent aussi des spectres d'absorption à lignes bien définies.

Bien qu'aucune méthode d'analyse ne puisse être fondée sur les observations de ces spectres, ils peuvent cependant nous fournir des données importantes dans bien des circonstances ; c'est ce que je vais essayer de démontrer par quelques exemples. Quelques chimistes

admettent que l'acide hypo-azotique gazeux existe dans deux états de condensation différents tels que la formule N^2O^4 correspondrait à deux volumes, aux température voisines de l'ébullition, et à quatre volumes vers 70°. J'ai pensé que si un pareil changement dans l'état moléculaire avait réellement lieu, il devait être accusé par quelque modification dans le spectre d'absorption. Or, l'examen le plus attentif ne m'a fait découvrir aucun changement dans la position des lignes qui le caractérisent, quelle que fût la température à laquelle le gaz était porté. Si l'on observe que l'acide liquide ne donne pas ce spectre, et que la propriété d'absorber d'une manière discontinue la lumière est des plus rares, l'absence de toute modification du spectre de l'acide hypo-azotique aux diverses températures donne une grande probabilité à l'opinion des chimistes qui n'admettent pas l'existence de ce gaz dans deux états moléculaires différents.

M. Mosander avait indiqué l'existence dans la gadolinite d'un métal auquel il avait donné le nom de terbium. Lorsqu'on cherche à séparer l'yttria des autres oxydes contenus dans ce minéral, on obtient un précipité qui contient, à part cette terre, de l'erbine, de la terbine et un peu d'oxyde de didymium ; deux de ces bases, l'erbine et l'oxyde de didymium, donnent des spectres d'absorption discontinus. En se guidant sur les phénomènes d'absorption présentés par ces terres,

MM. Bahr et Bunsen[1] ont pu d'abord se débarrasser du didymium, puis préparer de l'erbine pure, enfin arriver à cette conclusion, que ce que M. Mosander et M. Delafontaine, après lui, avaient pris pour de la terbine, n'est en réalité qu'un mélange d'erbine et d'yttria.

J'ai déjà dit que les sels d'urane donnent un spectre d'absorption discontinu ; or si l'on examine les dissolutions de différentes combinaisons de cet oxyde, il est facile de s'assurer que les bandes bleu-vert qui le caractérisent n'occupent pas avec chacune les mêmes positions dans le spectre, et que ces différences sont souvent assez notables pour qu'on puisse immédiatement les distinguer les unes des autres. Les sels d'urane nous donnent donc un nouvel exemple de l'existence de spectres particuliers pour les combinaisons d'un même métal. Parmi les autres résultats intéressants auxquels m'a conduit l'étude des sels d'urane, je me bornerai à citer le suivant : Le tartrate, le pyrotartrate et le citrate d'urane donnent des spectres caractérisés aussi par des bandes bleues. Mais si l'on traite à chaud par de l'eau chlorée les dissolutions de paratartrate d'urane ou les combinaisons de cet oxyde avec de l'acide tartrique préalablement chauffé jusqu'à fusion complète, le spectre est entièrement modifié et présente, à part des bandes bleues, une raie rouge et une raie vert-jaunâtre ; dans les mêmes circonstances, l'acide tartrique ordinaire

[1] *Ann. der Chem, und Pharm.*, nouv. sér., LXI.

ne donne lieu, au moins immédiatement, à aucun changement. Or si l'on chauffe en présence de l'hydrogène sulfuré une dissolution de citrate d'urane, sur lequel l'eau chlorée n'a pas d'action, on obtient un spectre d'absorption identique au précédent. L'action étant dans un cas oxydante et dans l'autre réductrice, on ne peut rapporter la modification accusée par le spectroscope à l'urane ; on doit donc en conclure la formation d'un acide pouvant dériver à la fois de l'acide tartrique par oxydation et de l'acide citrique par réduction. Quoique le temps ne m'ait pas permis de déterminer encore la nature du composé qui se forme dans ces circonstances, les résultats précédents me paraissent assez nets pour montrer que l'examen du spectre d'absorption peut donner des indications utiles dans l'étude des transformations subies par les composés organiques sous l'influence des réactifs.

Bien que les combinaisons de didymium aient été indiquées comme donnant toujours le même spectre, j'ai pu constater aussi avec ce corps des différences dans la disposition des lignes d'absorption ; mais elles sont bien moins marquées qu'avec les sels d'urane. Le spectre donné par l'oxyde de didymium dissous dans le carbonate d'ammoniaque est, par exemple, assez différent de celui du chlorure, pour qu'il soit facile de les distinguer l'un de l'autre. La réaction spectrale des dissolutions du didymium est d'une grande sensibilité ; aussi permet-elle de découvrir des traces de métal.

C'est ainsi que j'ai pu constater son existence dans la pechblende, où ce métal n'avait pas encore été indiqué, par le simple examen de la dissolution nitrique de ce minéral.

L'étude des spectres d'absorption peut fournir, dans quelques cas, une donnée de plus au toxicologiste ; c'est ce qui a lieu, par exemple, dans les recherches relatives aux taches de sang. M. Hoppe a, en effet, observé que le sang de tous les animaux donne deux bandes d'absorption situées : l'une en D, l'autre entre D et E. M. Stokes[1] a en outre démontré que, sous l'influence de certains réactifs, ce spectre se modifie de manière à présenter, tantôt une, deux ou trois bandes d'absorption situées toujours dans la même région du spectre, et a conseillé d'observer de préférence les raies données par les produits de décomposition, parce qu'ils sont moins altérables que le sang lui-même. A part les quatre spectres indiqués par ce savant, j'ai obtenu une cinquième modification dans les raies d'absorption du sang, en traitant ce liquide dans des conditions particulières par les acides. Je me suis assuré, en outre, qu'une goutte de sang dans 50^{cc} et même dans 100^{cc} d'eau donnait encore une réaction appréciable.

L'existence de matières colorantes étrangères dans un liquide déjà coloré peut aussi quelquefois être ré-

[1] *Phil. Mag.*, 1864.

vélée par l'observation des spectres d'absorption. C'est ce que j'ai pu constater, par exemple, pour un mélange de vin et de teinture d'orseille. En diluant peu à peu le liquide jusqu'à ce que l'absorption due à la matière colorante du vin cessât d'atteindre le vert, j'ai vu, en effet, apparaître la bande d'absorption qui caractérise l'orseille. Quand la quantité de celle-ci est peu considérable, cette bande peut être difficile à apercevoir; mais tout doute disparaît si, en ajoutant quelques gouttes d'acide, qui enlèvent à l'orseille la propriété d'absorber électivement la lumière, on voit la partie du spectre occupée par la bande d'absorption devenir plus lumineuse.

On peut avoir, dans certains cas, intérêt à observer le spectre de très-petits objets. Le moyen proposé par Huggins pour étendre l'analyse spectrale à la microscopie, consiste à placer la fente d'un spectroscope à la place de l'oculaire du microscope ; une seconde fente placée un peu au-dessous sert à limiter la portion de l'image que l'on veut examiner ; enfin, par le mécanisme usuel de déplacement, chaque portion de l'objet peut envoyer successivement à la fente sa lumière, que le prisme étale en un spectre coloré.

On pourrait aussi employer, pour atteindre le même but, la disposition suivante, fondée sur les phénomènes de coloration que donnent les réseaux de Nobert[1]. Lors-

[1] *Pogg. Ann.*, LXXXV.

qu'on place sur le porte-objet d'nn microscope une lame de verre présentant un petit nombre de traits parallèles équidistants et très-rapprochés, et qu'on l'éclaire au moyen du miroir sous un angle convenable, on voit, lorsqu'on emploie un faible grossissement (25 fois environ), apparaître dans le champ du microscope une bande lumineuse dont la coloration dépend de l'intervalle compris entre deux traits consécutifs du réseau. Si cette distance est de 0,0016 de pouce, la lumière est rouge; si elle est de 0,0009 de pouce, elle est violette; pour des intervalles intermédiaires, on obtient les autres couleurs. Or si, en conservant les dispositions indiquées par Nobert, on remplace le réseau à lignes parallèles par une série de lignes obliques de 2^{mm} environ de longueur, concourant vers un même point, équidistantes et telles qu'à une extrémité l'intervalle de deux lignes consécutives soit de 0,0016 de pouce et à l'autre de 0,0009 de pouce, il est évident qu'un pareil réseau devra donner de la lumière rouge à l'une de ces extrémités, de la lumière violette à l'autre, et entre celles-ci les diverses colorations du spectre. On observerait donc une bande lumineuse dans laquelle les couleurs se succéderaient dans le même ordre que dans le spectre ordinaire. En plaçant sur la lame divisée une substance absorbante, une goutte de sang, par exemple, le spectre deviendrait évidemment discontinu et présenterait les bandes d'absorption qui caractérisent ce liquide. Cet appareil, que je n'ai pu encore réaliser, à cause de la difficulté

de tracer des lignes obliques aussi rapprochées, permettrait donc d'étudier les spectres d'absorption de corps dont les dimensions pourraient être inférieures à 0,1 de millimètre. Il aurait en outre l'avantage de n'ajouter aux accessoires du microscope qu'une pièce de petit volume, et de ne pas changer les conditions ordinaires d'observation.

Avant de terminer ce travail, j'ajouterai quelques mots sur les difficultés qui résultent, en spectrométrie, de ce que les indications fournies par des appareils différents ne sont pas immédiatement comparables. Chaque observateur donne en effet les divisions du micromètre ou les mesures angulaires qui correspondent dans son appareil aux raies qu'il décrit, sans les accompagner souvent d'indications suffisantes pour qu'on puisse les rapporter à l'échelle d'un autre spectromètre. Aussi est-il bien souvent difficile d'utiliser des observations déjà faites ; les dessins eux-mêmes ne sont pas à l'abri du même reproche, et exigent d'ailleurs, pour pouvoir être contrôlés, une transformation toujours laborieuse. Il résulte de là une certaine incertitude dans la position des raies indiquées pour les spectres que l'on n'a pu observer directement.

Il serait bien simple pourtant de rendre toutes les observations comparables : il suffirait en effet, pour cela, de désigner les raies par la longueur d'onde des rayons colorés qui les forment. Rien ne serait d'ail-

leurs plus facile, pour chaque observateur, que de transformer en longueur d'onde les indications de son spectromètre. Supposons, en effet, que l'on ait déterminé, pour une position de l'appareil facile à retrouver et avec le plus de précision possible, les divisions du micromètre auxquels correspondent les principales raies de Fraünhofer; en prenant pour abscisses les nombres ainsi trouvés, et pour ordonnées les longueurs d'onde données page 46, on aura évidemment tous les éléments nécessaires pour construire graphiquement une courbe, qui permettra de passer des divisions du micromètre aux longueurs d'onde, et réciproquement. Pourvu que l'on observât toujours dans les mêmes conditions, cette courbe pourrait être tracée une fois pour toutes. Quant à l'approximation, elle dépendrait évidemment de la valeur attribuée à l'unité prise pour les ordonnées et pour les abscisses; avec des valeurs convenables, il serait facile d'estimer la longueur d'onde au millionnième de millimètre. Le seul inconvénient que présenterait l'adoption de la série des longueurs d'onde, pour échelle spectrométrique, serait de changer le rapport des intervalles occupés par les différentes couleurs dans les spectres ordinaires; mais il serait peu grave, à côté de l'avantage qui en résulterait, même pour les dessins, de rendre les observations comparables.

La spectrométrie n'existe que depuis peu d'années; et cependant elle nous a déjà donné des résultats dont l'importance et la diversité ne peuvent échapper à personne. La chimie lui doit en effet un puissant moyen d'analyse, et la découverte de plusieurs corps simples; la physique, une théorie plus complète de l'absorption et des données précieuses sur un grand nombre de phénomènes; l'astronomie, des notions intéressantes sur la constitution chimique du soleil, des étoiles et des nébuleuses, et la démonstration de faits déjà soupçonnés. Et encore, dans cette courte énumération, n'avons-nous indiqué que les résultats les plus saillants. Aussi pouvons-nous dire, en terminant ce travail, que peu de moyens d'exploration nous ont permis d'interroger la nature avec autant de succès, ont été aussi féconds en découvertes que l'analyse spectrale.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

